

УДК 504.062.2

ГОМЕЛЯ М. Д., ГОЛЯКА А. В.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИДАЛЕННЯ КИСНЮ ІЗ ВОДИ ВІД СПІВВІДНОШЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ НАТРІЙ СУЛЬФІТУ ТА ЗАЛІЗНОГО КАТАЛІЗАТОРА

Вивчено кінетику процесів видалення кисню із води за допомогою сульфату натрію. Показано, що швидкість процесу зростає при підвищенні концентрації сульфату натрію. Вихідна концентрація кисню у воді в даному випадку залежала від температури середовища. Процес контролювали киснеміром по зміні концентрації кисню у розчинах сульфату що знаходились у герметично закритій ємності. За температури 20 °С процес зв'язування кисню тривав понад 70 хв. Суттєво швидкість окислення сульфату зростала при додаванні у воду сульфату заліза (II) в концентраціях 0,1–1,0 мг/дм<sup>3</sup>. При концентраціях сульфату вищих 100мг/дм<sup>3</sup> час відновлення кисню скорочувався до 3600–30 секунд. Для уточнення механізму процесу відновлення кисню у водному середовищі в залежності від його концентрації, концентрації сульфату та іонів заліза були побудовані інтегральні криві для реакцій 0-го, 1-го, 2-го та 3-го порядків.

**Ключові слова:** корозія, киснева деполаризація, знекиснення води, каталізатор, кінетика окислення, водоочищення, водопідготовка

DOI: 10.20535/2617-9741.4.2023.294329

\* Corresponding author: andreykagolyaka@gmail.com

Received 16 November 2023; Accepted 30 November 2023

**Постановка проблеми.** В системах охолодження, теплопостачання, отримання та використання пари, гарячої води, виробництва електроенергії завжди гостро стоїть проблема захисту обладнання від корозії.

В системах із температурою до 40°C при достатній насиченості води киснем ефективними є інгібітори-пасиватори, включаючи фосфонові кислоти, фосфати, пірофосфати, фосфіати [1, 2]. Їх ефективність зростає в присутності іонів цинку та інших металів.

У високомінералізованих водах, у водах з високою температурою інгібітори-пасиватори малоефективні. Проте суттєвого зниження швидкості корозії металів можна досягти за рахунок знекиснення води.

У енергетичній воді, яка практично повністю знесолена, інгібітори взагалі не використовуються. В той же час розчинений у воді кисень спричиняє значну корозію металів у котлах при високих температурах. При цьому значно кородують труби навіть із легованої сталі, міді і латуні. Тому для парових та водогрійних котлів допустимий вміст кисню повинен бути нижчим 50 мкг/дм<sup>3</sup>.

Найбільш поширеними методами знекиснення води є процеси основані на термічній та вакуумній деаерації води [3, 4]. Проте дані методи є енергозатратними і не забезпечують необхідної якості обробки води, тому, як правило, для глибокого знекиснення води використовують хімічні реагенти. Не дивлячись на незначне вторинне забруднення води, дані процеси дозволяють знижувати в ній вміст кисню до допустимих норм. Ефективність використання реагентів залежить в значній мірі від швидкості реакції процесу зв'язування кисню.

**Аналіз попередніх досліджень.** Досить часто для знекиснення води використовують гідразин, який характеризується достатньою швидкістю зв'язування кисню, високою ефективністю процесу з виділенням інертного азоту [5]. Особливо ефективно проходить процес при використанні платинових та паладієвих каталізаторів. Поширеним є використання установок для видалення корозійно агресивних газів з енергетичної води з використанням гідразину на АЕС [6].

Однак використання гідразину або гідразин-гідрату для знекиснення енергетичної води має свої недоліки. Насамперед гідразин є високотоксичною речовиною, застосування якої має значні обмеження. Також його використання обмежується необхідністю застосування дорогих паладієвих і платинових каталізаторів [5]. Крім того для забезпечення глибокого знекиснення води гідразин у теплоенергетиці подають із певним надлишком. При температурному розкладі надлишкового гідразину у воді утворюється водень і аміак [6]:



При концентрації аміаку  $> 1 \text{ мг/дм}^3$  у конденсаті призводить до активізації корозійного руйнування в латунних трубах. Застосування модифікованого гідразину [7] не знімає проблему його використання. Це пов'язано з високою ціною гідразину та токсичністю і складністю вилучення надлишку гідразину із котлової води та забрудненням її аміаком.

Найбільш екологічно чистими є методи виділення розчиненого кисню з води шляхом каталітичного окислення водню в волоконних мембранних реакторах [8], або на активованому вугіллі, модифікованому благородними металами, такими як платина або паладій [9].

Також широко в процесах знекиснення води використовують сульфід, метабісульфіт натрію, діоксид сірки [10, 11]. Проте, як показує досвід використання редокситів у сульфідній формі, їх ефективність залежить від складу води [12]. Цілком можливо що ефективність знекиснення води сульфитами в значній мірі залежить від наявності каталізаторів. Відомими каталізаторами є солі міді та кобальту. Проте більш важливим є використання залізних каталізаторів. Кобаль і мідь є дорожчими за залізо металами, крім того вони характеризуються високою токсичністю, здатністю викликати онкозахворювання.

Ефективність використання реагентів для знекиснення води в значній мірі залежить від швидкості реакції взаємодії кисню із відновником. За низької швидкості навіть при значних надлишках відновників кисень може залишатись у воді та активувати корозію металів в зонах теплообміну.

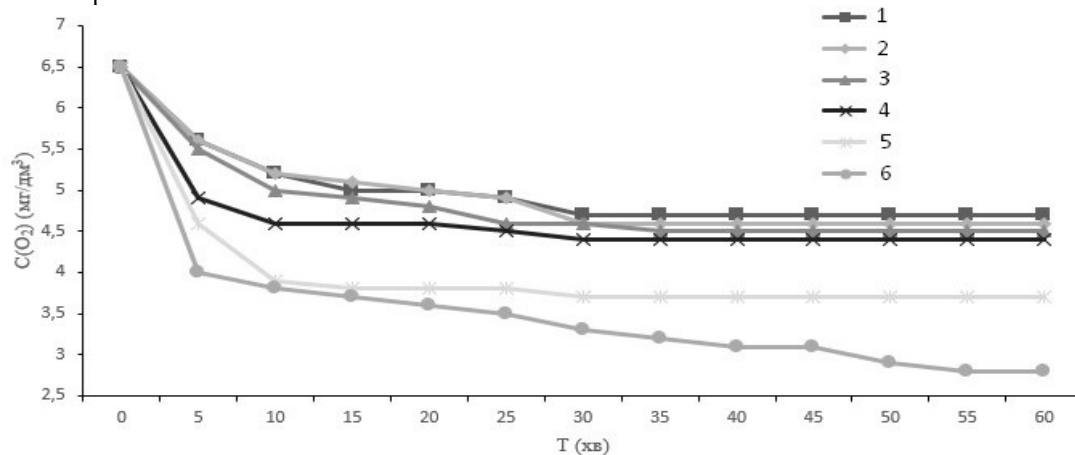
**Метою** дослідження було вивчення кінетики взаємодії розчиненого у воді кисню із сульфитами в залежності від концентрації відновника, концентрації іонів заліза (II) у воді, співвідношення концентрації відновника і заліза.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- створення лабораторної установки для визначення швидкості взаємодії розчиненого у воді кисню із відновником;
- оцінка швидкості зв'язування кисню в залежності від концентрації сульфід-аніонів у воді;
- визначення впливу заліза (II) на процеси зв'язування кисню у воді;
- вивчення механізму процесу зв'язування кисню у воді сульфитами, впливу заліза на дані процеси з допомогою інтегральних кривих для реакцій 0-го – 3-го порядку.

**Методика роботи.** В скляну ємність об'ємом  $1,5 \text{ дм}^3$  поміщали дистильовану воду з визначеною концентрацією кисню. У воду додавали розраховану кількість розчину сульфиту натрію (метабісульфіту 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 іншій серії дослідів у воду додавали розраховані кількості розчинів сульфиту натрію і сульфату заліза, ємність швидко закривали, вмикали секундомір і через певні проміжки часу фіксували концентрацію кисню у воді.

**Виклад основного матеріалу.** Зміна концентрації кисню у воді в присутності сульфиту натрію представлена на рис.1.



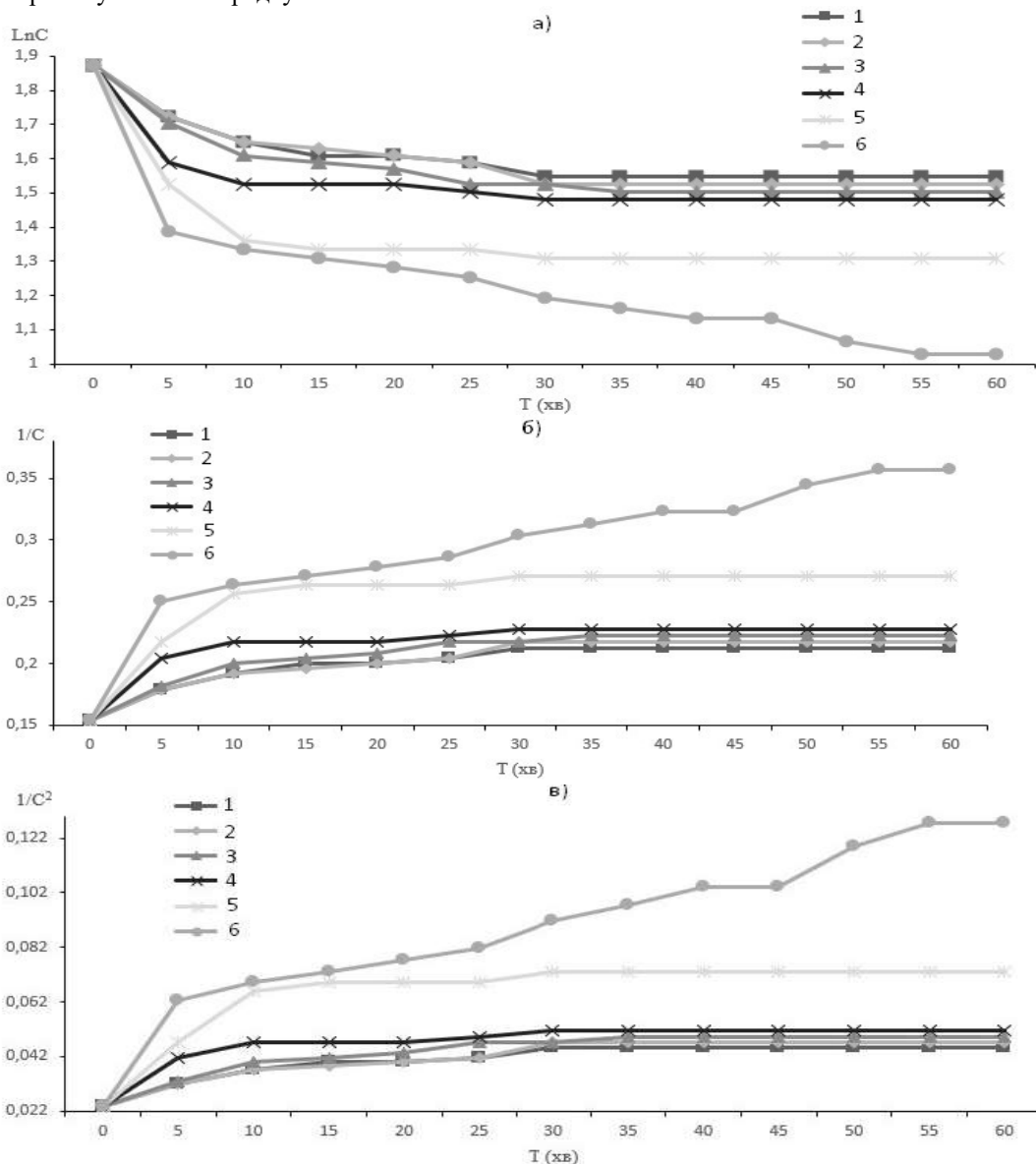
1 – концентрація  $\text{SO}_3^{2-}$   $30 \text{ мг/дм}^3$ ; 2 –  $50 \text{ мг/дм}^3$ ; 3 –  $80 \text{ мг/дм}^3$ ; 4 –  $100 \text{ мг/дм}^3$ ; 5 –  $200 \text{ мг/дм}^3$ ; 6 –  $300 \text{ мг/дм}^3$

Рис. 1 – Зміна концентрації кисню у воді з часом при різних концентраціях сульфитів

Як видно з рисунку при кімнатній температурі (20 °С) сульфїт досить повільно реагує з киснем. При цьому швидкість процесу зростає повільно в межах концентрації сульфїтів від 30 до 300 мг/дм<sup>3</sup> по SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

За 1 годину ступінь відновлення кисню при підвищенні концентрації SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> з 30 до 300 мг/дм<sup>3</sup> зростає з 27,7% до 56,9%. Очевидно що за даних умов сульфїти не придатні для знекиснення води в промислових умовах. В даному випадку необхідний час контакту буде вимірюватись годинами а розміри контактних резервуарів повинні бути недопустимо великими.

Для визначення кінетичної моделі окислення сульфїту натрію у дистильованій воді були побудовані кінетичні криві 1-го, 2-го та 3-го порядків відновлення кисню сульфїтом ( рис. 2 а, б, в). Власне на рисунку 1 представлені криві нульового порядку.

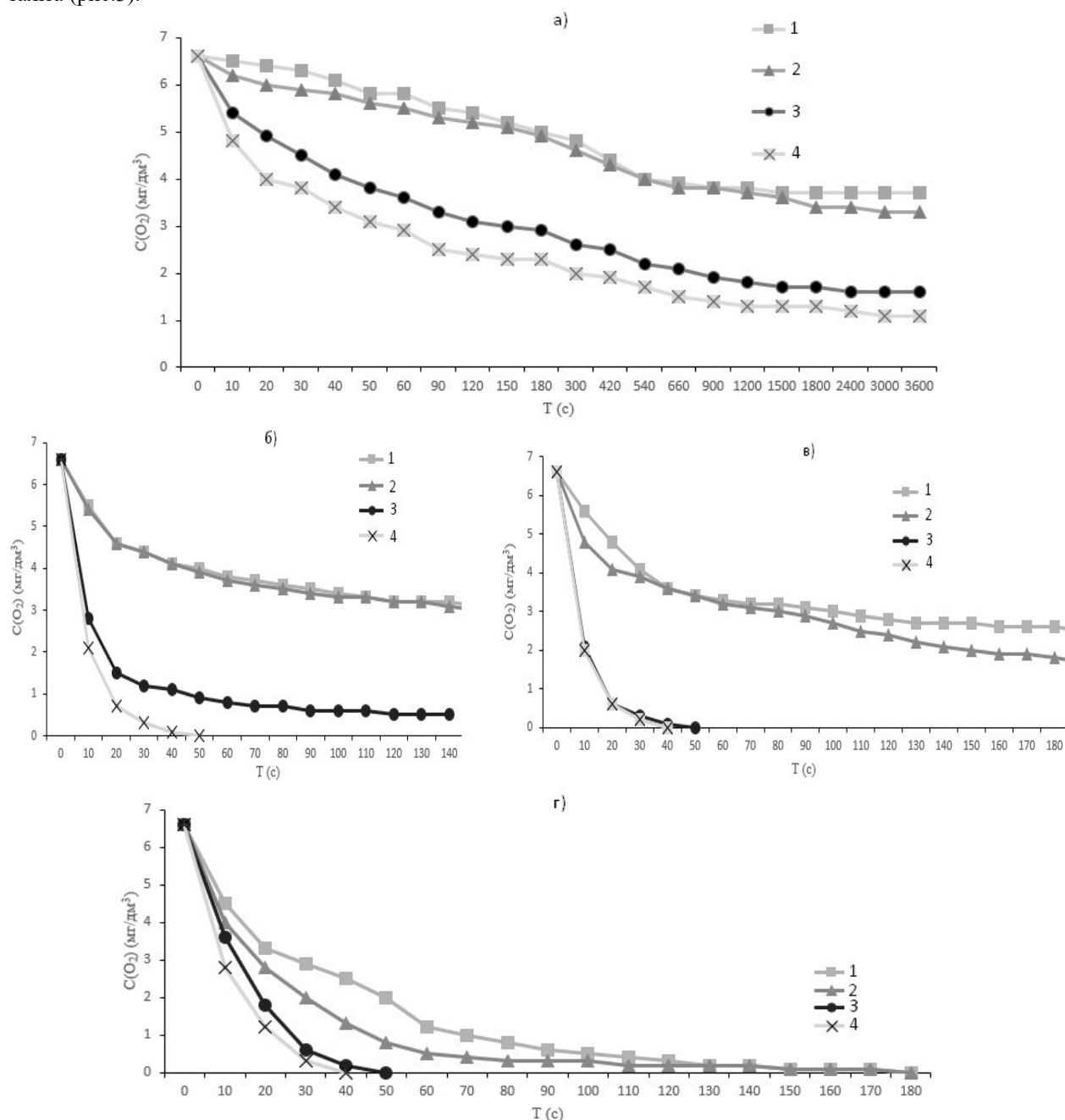


1 – концентрація SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 30мг/дм<sup>3</sup>; 2 – 50мг/дм<sup>3</sup>; 3 – 80мг/дм<sup>3</sup>; 4 – 100мг/дм<sup>3</sup>; 5 – 200мг/дм<sup>3</sup>; 6 – 300мг/дм<sup>3</sup>

**Рис. 2 – Інтегральні кінетичні криві окислення сульфїту натрію у дистильованій воді, що описуються рівняннями першого (а), другого (б) та третього (в) порядків при різній концентрації сульфїтів та початкової концентрації кисню 6,5 мг/дм<sup>3</sup>**

Із отриманих результатів можна зробити висновок, що при кімнатній температурі (20 °C) процес відновлення кисню сульфітом приходить дуже повільно по складному механізму. Як видно з рисунків 1 та 2 по характеру кривих не можна в'ясувати характер реакції. Це підтвердили і розрахунки констант швидкості для реакцій нульового, першого, другого та третього порядків.

Значно швидше відбувається відновлення кисню при використанні сульфїту натрію в присутності іонів заліза (рис.3).

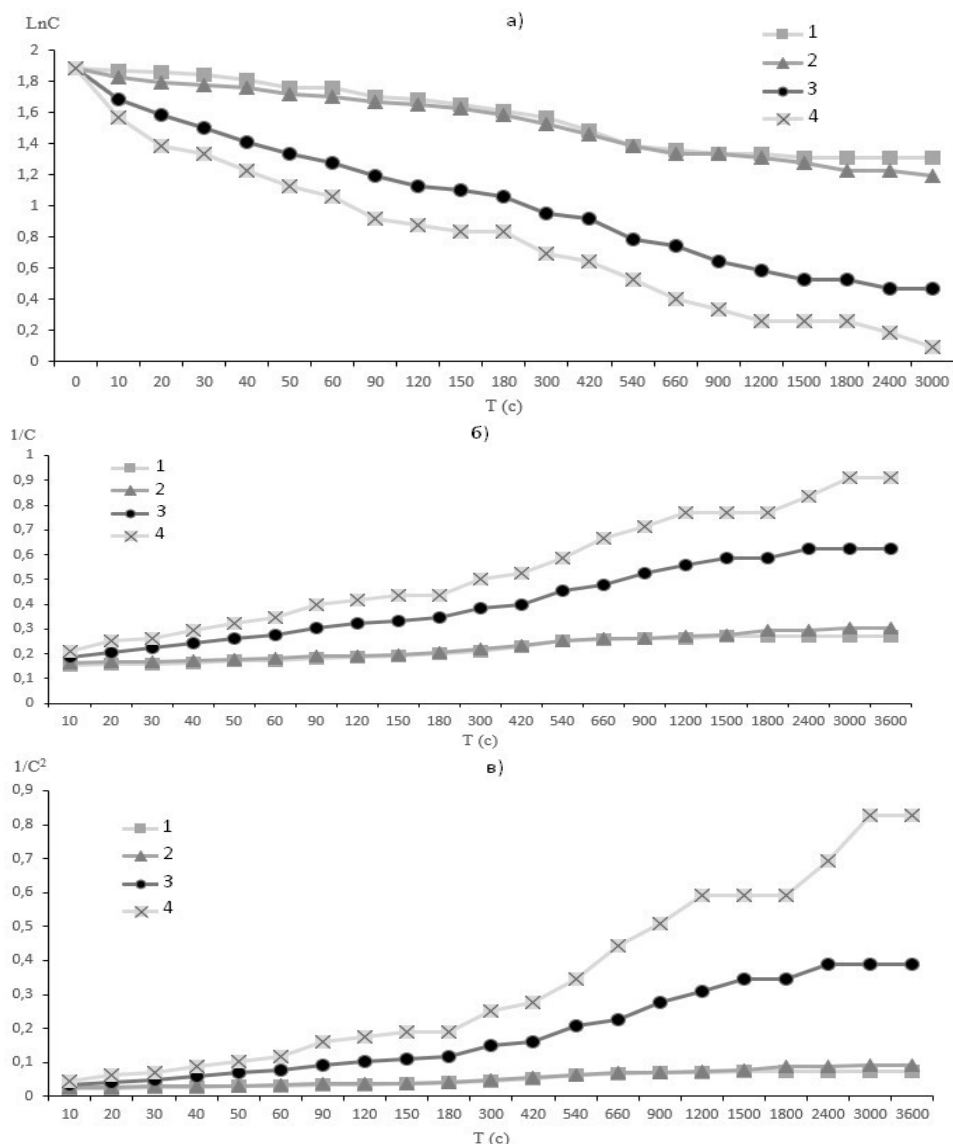


1 - концентрація  $Fe^{2+}$  - 0,1 мг/дм<sup>3</sup>; 2 - 0,2 мг/дм<sup>3</sup>; 3 - 0,5 мг/дм<sup>3</sup>; 4 - 1 мг/дм<sup>3</sup>;

Рис. 3 – Зміна концентрації кисню у дистильованій воді при концентрації  $SO_3^{2-}$  50мг/дм<sup>3</sup> (а), 100мг/дм<sup>3</sup> (б), 200мг/дм<sup>3</sup> (в), 300мг/дм<sup>3</sup> (г) при різних концентрації іонів  $Fe^{2+}$

Як видно за рисунку, уже при концентрації  $\text{SO}_3^{2-}$   $50\text{мг/дм}^3$  та концентрації заліза  $0,2\text{мг/дм}^3$  за 60 секунд концентрація кисню знизилась на 17%. Суттєво кращих результатів було досягнуто при підвищенні концентрації сульфїту та заліза. При концентрації  $\text{SO}_3^{2-}$   $50\text{мг/дм}^3$  повного відновлення кисню було досягнуто при концентрації  $\text{Fe}^{2+}$   $1\text{мг/дм}^3$  за 50 секунд. При концентрації  $\text{SO}_3^{2-}$   $200\text{мг/дм}^3$  за 50 секунд було відновлено весь кисень при концентрації заліза  $0,5\text{мг/дм}^3$ . При концентрації сульфїту  $300\text{мг/дм}^3$  час відновлення кисню скоротився до 40 секунд. І все це в статичних умовах, так як для забезпечення герметичності установки перемішування не застосували. Очевидно, що при русі води у трубопроводах відбувається перемішування води, що суттєво прискорить процес відновлення кисню у воді.

Щодо порядку реакції, то для концентрації  $\text{SO}_3^{2-}$   $50\text{мг/дм}^3$  (рис. 4) близькими до прямих є інтегральні кінетичні криві для процесу 2-го порядку (рис.4 б) на відрізках від 0 до 300 сек. При цьому більш близькими до прямих є залежності отримані при концентрації заліза  $0,1$  і  $0,2\text{мг/дм}^3$ .



1 - концентрація  $\text{Fe}^{2+}$  -  $0,1\text{мг/дм}^3$ ; 2 -  $0,2\text{мг/дм}^3$ ; 3 -  $0,5\text{мг/дм}^3$ ; 4 -  $1\text{мг/дм}^3$ ;

**Рис. 4 – Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді сульфїтом ( $\text{C}(\text{SO}_3^{2-}) = 50\text{мг/дм}^3$ ) першого (а), другого (б) та третього (в) порядків, при різній концентрації іонів  $\text{Fe}^{2+}$**

Якщо судити по даних таблиці 1, то можна сказати, що константи мають більш близькі значення протягом перших 60 секунд процесу окислення. Очевидно надалі сульфїту у воді достатньо для відновлення всього кисню.

**Таблиця 1 – Залежність значень констант швидкості другого порядку від часу окислення та вмісту заліза при концентрації сульфїту 50 мг/дм<sup>3</sup>**

T, c	Константи швидкості 2-го порядку C(SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> ) = 50мг/дм <sup>3</sup> C(Fe <sup>2+</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> )			
	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
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

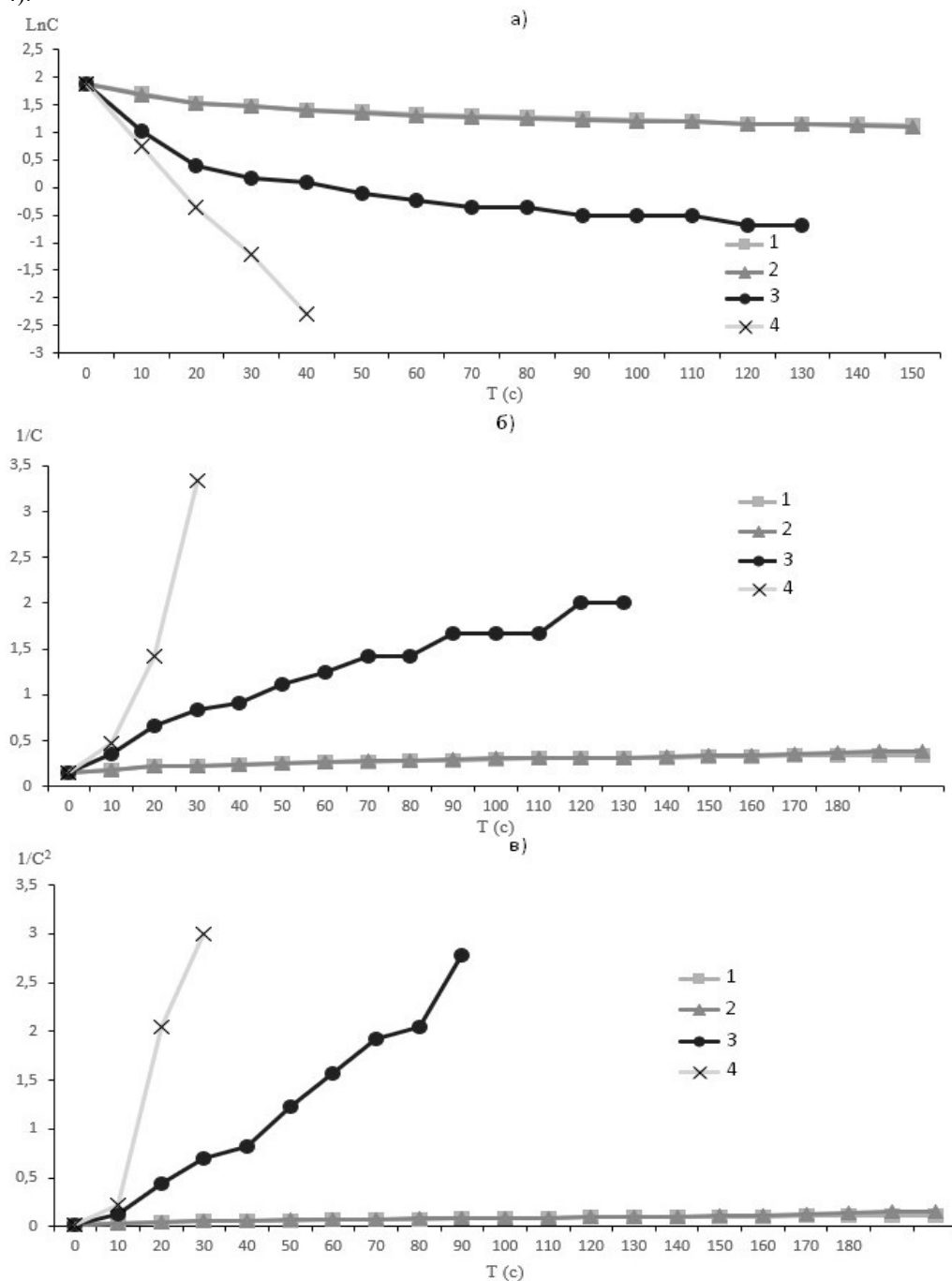
За концентрації сульфїту 100мг/дм<sup>3</sup> в присутності іонів заліза процес проходить за реакцією 1-го порядку (рис.5). При концентрації заліза 1мг/дм<sup>3</sup> та сульфїту 100мг/дм<sup>3</sup> залежність LnC від t носить лінійний характер. При цьому константи швидкості 1-го порядку для цих умов мають близькі значення на протязі всього процесу (таблиця 2).

**Таблиця 2 – Залежність значень констант швидкості 1-го порядку від часу окислення та вмісту заліза при концентрації сульфїту 100 мг/дм<sup>3</sup>**

T, c	Константи швидкості 1-го порядку C(SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> ) = 100мг/дм <sup>3</sup> C(Fe <sup>2+</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> )			
	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	
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	

Очевидно, що при концентрації заліза 1мг/дм<sup>3</sup> та сульфїту 100мг/дм<sup>3</sup> створюються умови для швидкої реакції з киснем.

При цьому швидкість процесу визначається лише концентрацією кисню при надлишковій концентрації каталізатора та відновника. При нижчих концентраціях заліза реалізуються процеси 2-го порядку (таблиця 3) при концентрації заліза  $0,5\text{мг/дм}^3$  та 3-го порядку при нижчих концентраціях заліза ( $0,1$  та  $0,2\text{ мг/дм}^3$ ) (таблиця 4).



1 - концентрація  $\text{Fe}^{2+}$  -  $0,1\text{ мг/дм}^3$ ; 2 -  $0,2\text{ мг/дм}^3$ ; 3 -  $0,5\text{ мг/дм}^3$ ; 4 -  $1\text{ мг/дм}^3$

**Рис. 5 – Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді сульфітом ( $C(\text{SO}_3^{2-}) = 100\text{мг/дм}^3$ ) першого (а), другого (б) та третього (в) порядків, при різній концентрації іонів  $\text{Fe}^{2+}$**

**Таблиця 3 – Залежність значень констант швидкості 2-го порядку від часу окислення та вмісту заліза при концентрації сульфїту 100 мг/дм<sup>3</sup>**

T, c	Константи швидкості 2-го порядку C(SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> ) = 100мг/дм <sup>3</sup> C(Fe <sup>2+</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> )			
	0,1	0,2	0,5	1
10	0,00101	0,00112	0,0069	0,0108
20	0,0011	0,0011	0,0086	0,0213
30	0,00084	0,00084	0,0076	0,0354
40	0,00077	0,00077	0,0063	0,0821
50	0,00066	0,0007	0,0064	
60	0,00062	0,00066	0,0061	
70	0,00057	0,0006	0,0061	
80	0,00053	0,00056	0,0053	
90	0,0005	0,00053	0,0056	

**Таблиця 4 – Залежність значень констант швидкості 3-го порядку від часу окислення та вмісту заліза при концентрації сульфїту 100 мг/дм<sup>3</sup>**

T, c	Константи швидкості 3-го порядку C(SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> ) = 100мг/дм <sup>3</sup> C(Fe <sup>2+</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> )			
	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	

Очевидно, у випадку, коли концентрація каталізатора знижується, швидкість процесу буде залежати не лише від концентрації кисню, але і концентрації відновника. Як видно із таблиці 3, саме за концентрації заліза 0,5 мг/дм<sup>3</sup> константа швидкості 2-го порядку має близькі значення на всьому періоді окислення.

Як видно з рисунку 5(в), лінії 1 та 2 при концентрації заліза 0,1 та 0,2 мг/дм<sup>3</sup> для процесу 3-го порядку є практично прямими, а константа швидкості третього порядку для даних умов є досить стабільною (табл.4). Очевидно, що у даному випадку при низьких концентраціях заліза швидкість процесу буде залежати не лише від концентрації кисню та сульфїту, але і від концентрації заліза. Тому дані процеси описуються рівнянням 3-го порядку.

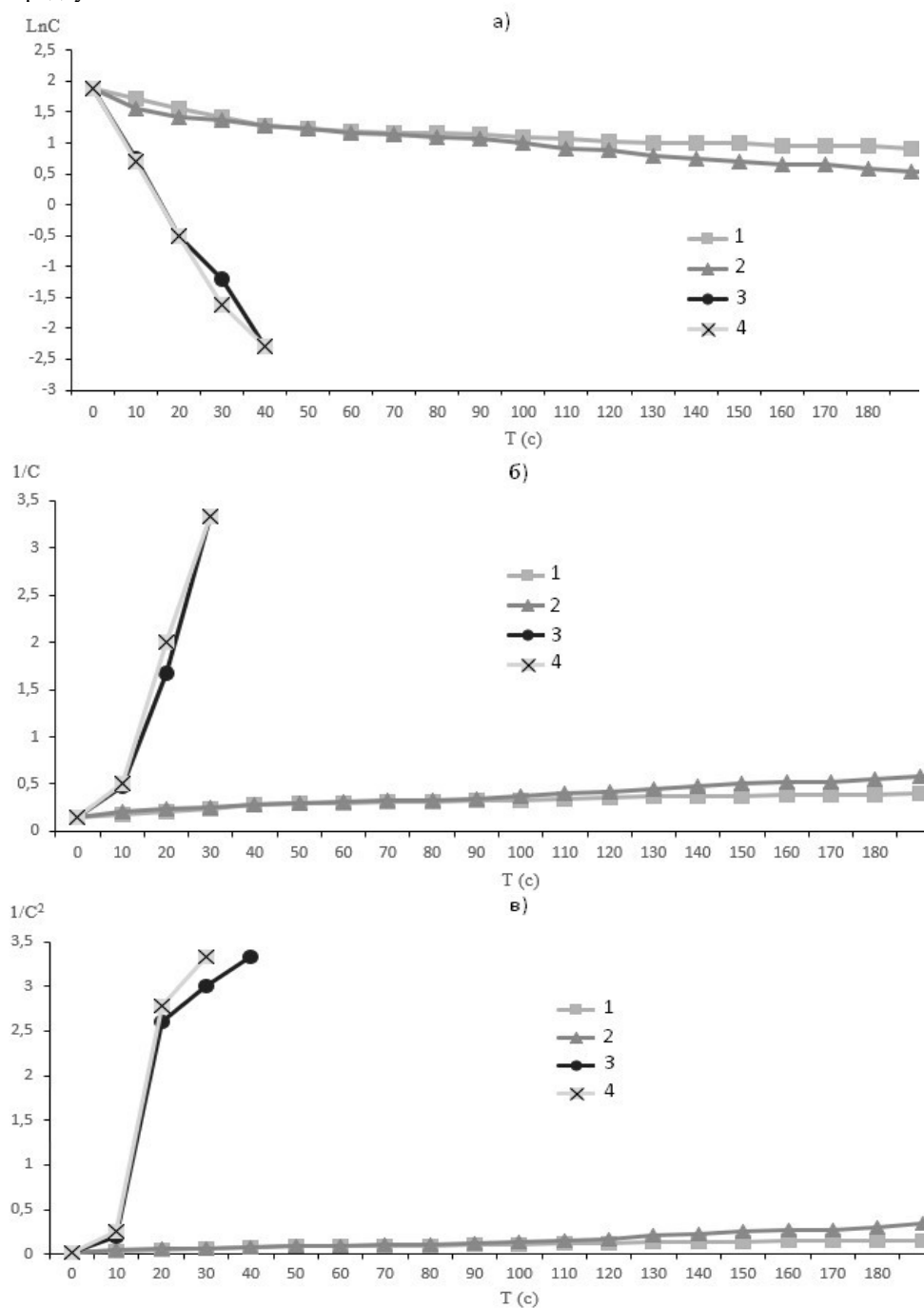
При підвищенні концентрації сульфїту натрію (до C(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = 200мг/дм<sup>3</sup>) при незмінних концентраціях каталізатора та кисню відмічено переважно проходження процесу окислення SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> за реакцією 1-го порядку при концентрації заліза 0,5 та 1,0 мг/дм<sup>3</sup>(рис.6)(табл.5).

У даному випадку концентрація сульфїту настільки висока, щоб при достатніх концентраціях каталізатору забезпечувати швидке відновлення кисню, залежне лише від його концентрації.

Для даних умов константи швидкості близькі між собою як при концентрації заліза 1,0 мг/дм<sup>3</sup> протягом всього періоду окислення, так близькі до констант швидкості при концентрації 0,5 мг/дм<sup>3</sup> за весь час відновлення кисню. Проте, як видно із таблиці 5 за більш низьких концентрацій заліза не реалізується реакція 1-го порядку. Розраховані значення константи швидкості для реакції 2-го порядку (табл.6) менш стабільні,



аніж отримані значення для констант швидкості 3-го порядку (табл.7), не дивлячись на те, що криві 1 і 2 здаються прямими, як на рисунку 6 (б) і рисунку 6 (в). Очевидно за низьких концентрацій кисню реалізується процес 3-го порядку.



1 - концентрація  $Fe^{2+}$  - 0,1 мг/дм<sup>3</sup>; 2 - 0,2 мг/дм<sup>3</sup>; 3 - 0,5 мг/дм<sup>3</sup>; 4 - 1 мг/дм<sup>3</sup>;

**Рис. 6 – Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді сульфітом ( $C(SO_3^{2-}) = 200 \text{ мг/дм}^3$ ) першого (а), другого (б) та третього (в) порядків, при різній концентрації іонів  $Fe^{2+}$**

Таблиця 5 – Залежність значень констант швидкості 2-го порядку від часу окислення та вмісту заліза при концентрації сульфіту 200 мг/дм<sup>3</sup>

T, с	Константи швидкості 2-го порядку C(SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> ) = 200мг/дм <sup>3</sup> C(Fe <sup>2+</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> )			
	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
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		

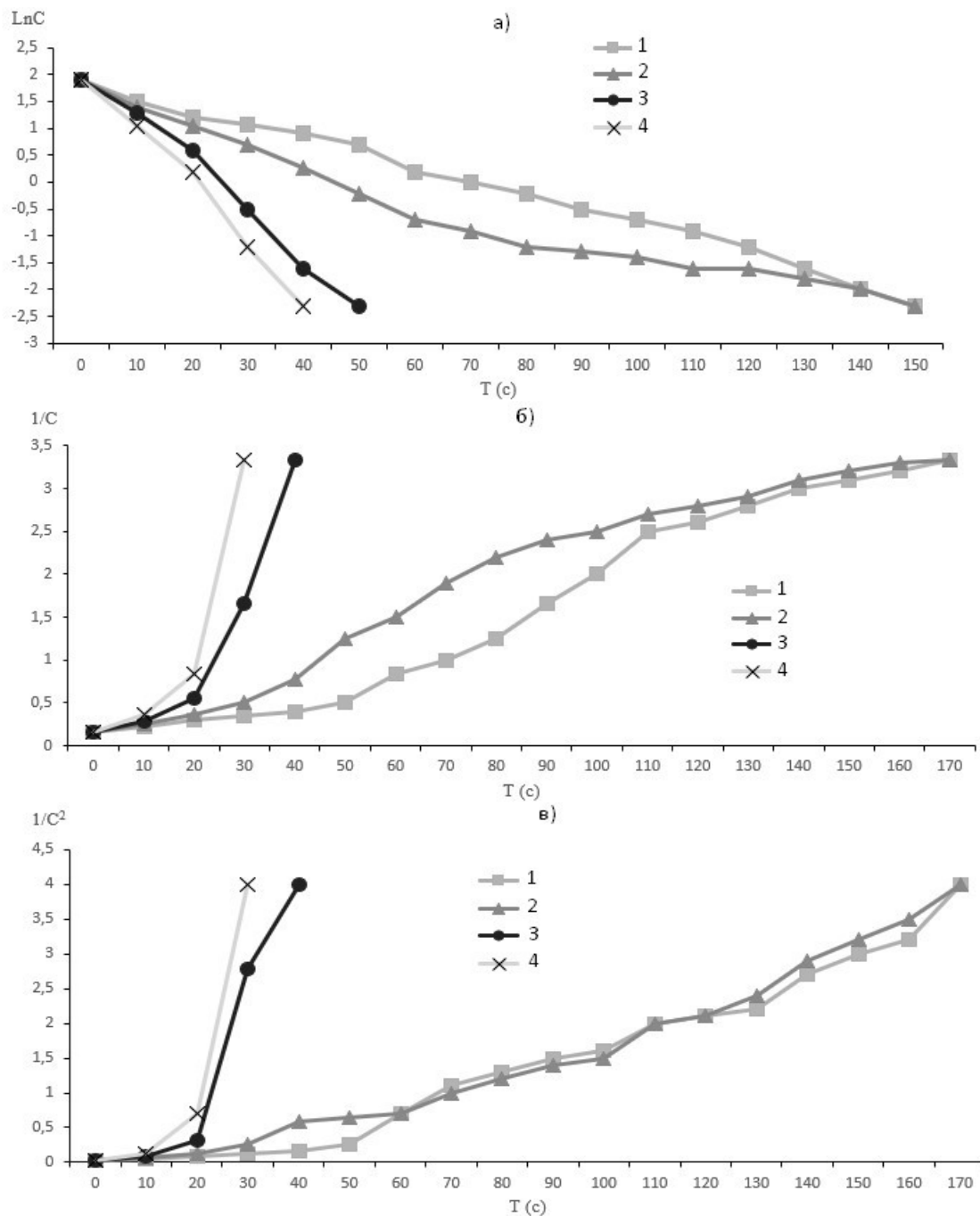
Таблиця 6 – Залежність значень констант швидкості 3-го порядку від часу окислення та вмісту заліза при концентрації сульфіту 200 мг/дм<sup>3</sup>

T, с	Константи швидкості 2-го порядку C(SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> ) = 200мг/дм <sup>3</sup> C(Fe <sup>2+</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> )			
	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		

Таблиця 7 – Залежність значень констант швидкості 1-го порядку від часу окислення та вмісту заліза при концентрації сульфіту 300 мг/дм<sup>3</sup>

T, с	Константи швидкості 1-го порядку C(SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> ) = 300мг/дм <sup>3</sup> C(Fe <sup>2+</sup> ) (мг/дм <sup>3</sup> )			
	0,1	0,2	0,5	1
10	0,0383	0,0501	0,0606	0,08574502
20	0,03466	0,0429	0,065	0,0852374
30	0,02741	0,0398	0,0799	0,10303475
40	0,02427	0,0406	0,0874	
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		

При підвищенні концентрації сульфіту до  $300 \text{ мг/дм}^3$ , як видно з рисунку 7 та таблиці 7 в основному реалізуються процеси 1-го порядку. Очевидно, що надлишок відновника настільки значний, що при всіх концентраціях каталізатора швидкість процесу буде залежати від концентрації кисню.



1 - концентрація  $\text{Fe}^{2+}$  - 0,1  $\text{мг/дм}^3$ ; 2 - 0,2  $\text{мг/дм}^3$ ; 3 - 0,5  $\text{мг/дм}^3$ ; 4 - 1  $\text{мг/дм}^3$ ;

Рис. 7 – Інтегральні кінетичні криві відновлення кисню у дистильованій воді сульфітом ( $C(\text{SO}_3^{2-}) = 300 \text{ мг/дм}^3$ ) першого (а), другого (б) та третього (в) порядків, при різній концентрації іонів  $\text{Fe}^{2+}$

**Висновки.** Показано, що у дистильованій воді при кімнатній температурі сульфит натрію дуже повільно взаємодіє з киснем. За 1 годину ступінь відновлення кисню зростає з 27,7 % до 56,9 % при збільшенні концентрації сульфиту з 50 до 300 мг/дм<sup>3</sup>.

Встановлено, що іони заліза (II) суттєво прискорюють швидкість відновлення кисню сульфитом уже при концентрації заліза 0,1 мг/дм<sup>3</sup> за концентрації сульфиту 50–300 мг/дм<sup>3</sup>.

Згідно з інтегральними кінетичними кривими 0-го, 1-го, 2-го та 3-го порядків були визначені кінетичні моделі окислення сульфиту у дистильованій воді киснем в присутності іонів заліза.

Показано, що при збільшенні концентрації сульфиту до 200, 300 мг/дм<sup>3</sup> при концентрації заліза 0,5–1,0 мг/дм<sup>3</sup> процеси окислення ідуть по реакціях першого порядку і їх швидкість визначається концентрацією кисню. При зниженні концентрації заліза та сульфиту відмічено реалізацію процесів окислення за реакціями 2-го і 3-го порядків, коли швидкість процесу залежить не лише від концентрації кисню але і від концентрації сульфиту (2-гий порядок) та іонів заліза (3-ій порядок).

**Перспективи подальших досліджень.** В подальшому планується вивчення впливу на процес відновлення кисню сульфитом та бісульфітом натрію з визначенням впливу рН середовища та температури в присутності кобальту.

#### **Список використаної літератури**

1. Gomelya M., Shabliy T., Shuryberko M., Chuprova K. Development of reagents for protection of equipment of water supply systems from scale and corrosion // *Technology Audit and Production Reserves*, 2018. – № 5/3 (43). – P. 27–32.
2. Гомеля М.Д., Шаблій Т.О., Шуриберко М.М. Дослідження та оцінка ефективності реагентів для стабілізаційної обробки води // *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського, Технічні науки*, 2018. – Том 29 (68). № 1, частина 2. – С. 191–195.
3. Поржезінський Ю.Г., Осадчий М.М. Дослідження процесу хімічної деаерації води на основі редокситів // *Наукові праці НУХТ*. – 2009. – № 28. – С. 88–89.
4. Istre K.M., Payne D.C. Boiler feed water deaerator method and apparatus: Pat. 2006/0118064 USA // 2006. Jun. 8. 7 p.
5. DeSilva S.G., Hearp C.W. Process for removing dissolved oxygen from water using hydrazine: Pat. 4574071 USA // 1986. Mar. 4. 4 p.
6. Медведев Р., Мердух С.. Водно – хімічний режим і математичне моделювання другого контуру АЕС із реактором типу ВВЕР – 1000 // *Наукові вісті НТУУ КПІ* – 2013. – №3. – С.132–139.
7. Andries V., Couturier D. Reduction of dissolved oxygen in water: hydrazine and its organic substitutes – *Materials performance*. – 2000. – 39, №7. – P.58–61.
8. Wenxin S. et al. Removal of dissolved oxygen from water using a Pd-resin based catalytic reactor // *Frontiers of Chemical Engineering in China*. – 2009. – № 3. – P. 107–111.
9. Karimi A. et al. Bio-deoxygenation of water using glucose oxidase immobilized in mesoporous MnO<sub>2</sub> // *Desalination*. – 2011. – V. 275, № 1-3. – P. 148–153.
10. Салашенко І.Г. Спосіб хімічного знекиснення води. Пат. 72404 Україна 15.02.2005, МПК C02F 1/70, C02F 1/42.
11. Поржезінський Ю.Г. Нова технологія хімічного знекиснення води // *Наукові праці НУХТ*. – 2015 С.543.
12. Tamazashvili A., Makarenko I. Evaluation of the reducing ability of anion exchange resin AV–17–8 in the sulphite form // *Chemistry & chemical technology*. – 2015. №1. P.91-94.

---

*Mykola Gomelya, Andrii Holiaka*

#### **DETERMINATION OF THE EFFICIENCY OF OXYGEN REMOVAL FROM WATER FROM THE RATIO OF THE CONCENTRATIONS OF SODIUM SULFITE AND THE IRON CATALYST**

*The main issue of corrosion activity is the removal of oxygen from water. Under certain conditions, inhibitors-passivators are effective. Other methods based on thermal and vacuum deaeration of water. These methods are energy-consuming and do not provide the necessary quality of water, so chemical reagents are used for deep deoxidation of water regardless of secondary pollution.*

*In this work, distilled water with a certain concentration of oxygen was placed in a hermetic container. The calculated amount of sodium sulfite solution (sodium metabisulfite) was added to the water and after certain intervals the oxygen*

concentration in the water was recorded using an oxygen meter, the sensor of which was placed in the container before. In another series of experiments, calculated amounts of sodium sulfite and iron sulfate solutions were added to the water, the container was quickly closed and the oxygen concentration in the water was recorded at certain intervals.

It has been shown that in distilled water at room temperature, sodium sulfite interacts very slowly with oxygen. In 1 hour, the rate of oxygen recovery increases from 27.7 % to 56.9 % when the sulfite concentration increases from 50 to 300 mg/dm<sup>3</sup>. It was established that iron (II) ions significantly accelerate the rate of oxygen reduction by sulfite already at an iron concentration of 0.1 mg/dm<sup>3</sup> at a sulfite concentration of 50-300 mg/dm<sup>3</sup>. According to the integral kinetic curves of the 0<sup>th</sup>, 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup>, and 3<sup>rd</sup> orders, kinetic models of sulfite oxidation in distilled water with oxygen in the presence of iron ions were determined.

It is shown that when the concentration of sulfite increases to 200, 300 mg/dm<sup>3</sup>, with an iron concentration of 0.5-1.0 mg/dm<sup>3</sup>, the oxidation processes follow first-order reactions and their speed is determined by the oxygen concentration. When the concentration of iron and sulfite is reduced, the realization of oxidation processes according to the reactions of the 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> orders was noted, when the speed of the process depends not only on the concentration of oxygen, but also on the concentration of sulfite (2<sup>nd</sup> order) and iron ions (3<sup>rd</sup> order).

This work is aimed at solving the relevance of the problem of water deoxygenation for water preparation in cooling systems. The direction of the research is very promising considering the satisfactory and effective results obtained and the inexpensive chemical reagents used. Further research will be aimed at finding ideal conditions for the reaction and finding optimal concentrations of reagents while ensuring maximum efficiency of the process, which in turn will bring mankind a solution to the problem of spending large amounts of money, chemical reagents and environmental pollution.

**Keywords:** corrosion, oxygen depolarization, water deoxygenation, catalyst, oxidation kinetics.

#### **References**

1. Gomelya M., Shabliy T., Shuryberko M., Chuprova K. (2018), "Development of reagents for protection of equipment of water supply systems from scale and corrosion", *Technology Audit and Production Reserves*, no 5/3 (43), pp. 27–32.
2. Gomelya M., Shabliy T., Shuryberko M. (2018), "Research and evaluation of the effectiveness of reagents for water stabilization treatment", *Vcheni zapysky Tavriyskoho natsionalnoho universytetu imeni V.I. Vernadskoho, Tekhnichni nauky*, vol 29 (68). no 1, part 2, pp. 191–195.
3. Porzhezynskyi U.G., Osadchyy M.M. (2009), "Research on the process of chemical deaeration of water based on redox", *Naukovi pratsi NUKhT*, no 28, pp. 88-89.
4. Istre K.M., Payne D.C. (2006), "Boiler feed water deaerator method and apparatus", *Pat. 2006/0118064 USA*, no Jun 8, p.7.
5. DeSilva S.G., Hearp C.W. (1986), "Process for removing dissolved oxygen from water using hydrazine", *Pat. 4574071 USA*, no Mar 4, p. 4.
6. Medvedev R., Merdukh S. (2013), "Water-chemical mode and mathematical modeling of the second contour of a nuclear power plant with a type of reactor WWPR - 1000", *Naukovi visti NTUU KPI*, no 3, pp. 132–139.
7. V. Andries, D.Couturier (2000), "Reduction of dissolved oxygen in water: hydrazine and its organic substitutes", *Materials performance*, no 7, pp. 58–61.
8. Wenxin S. et al (2009), "Removal of dissolved oxygen from water using a Pd-resin based catalytic reactor", *Frontiers of Chemical Engineering in China*, no 3, pp. 107–111.
9. Karimi A. et al. (2011), "Bio-deoxygenation of water using glucose oxidase immobilized in mesoporous MnO<sub>2</sub>", *Desalination*, vol. 275, no 1-3, pp. 148–153.
10. Salashenko I.G. (2005), "Method of chemical deoxygenation of water", *Pat. 72404 Ukraine, IPC C02F 1/70, C02F 1/42*.
11. Porzhezynskyi U.G. (2015), "New technology of chemical water deoxygenation", *Naukovi pratsi NUKhT*, p. 543.
12. Tamazashvili A., Makarenko I. (2015) "Evaluation of the reducing ability of anion exchange resin AV–17–8 in the sulphite form" *Chemistry & chemical technology*, no 1, pp. 91-94.