

УДК 504.062.2

КОСМИНА М. М., НОСАЧОВА Ю. В.*
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІОНІВ ЗАЛІЗА ТА МІДІ НА ПРОЦЕСИ ЗНЕКИСНЕННЯ ВОДИ ПРИ РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕАГЕНТУ ГІДРАЗИНУ

Вивчено кінетику процесів видалення кисню із води за допомогою гіразин гідрату. Показано, що швидкість та ефективність процесу зростає при підвищенні концентрації реагенту та підвищенні температури водного середовища. Вихідна концентрація кисню у воді в даному випадку залежала від температури середовища. Процес контролювали киснеміром по зміні концентрації кисню, що знаходились у герметично закритій ємності. За температури 20 °С процес зв'язування кисню тривав понад 60 хв та за низьких температур досягти повного знекиснення так і не вдалося. Суттєвого зростання швидкості знекиснення при застосуванні гідразин гідрату та при додаванні у воду сульфату заліза (II) та оксиду міді (I) в концентраціях 0,1–1,0 мг/дм³ так і не вдалося досягти.

Ключові слова: корозія, температура, знекиснення води, каталізатор, кінетика окислення, водоочищення, водопідготовка, гідразин

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2025.325849

* Corresponding author: j.nosachova@gmail.com

Received 24 January 2025; Accepted 27 February 2025

Постановка проблеми. Знекиснення води є важливим методом для зниження корозії металів, оскільки кисень є одним з основних агентів, що сприяють корозійним процесам. Вода, що містить розчинений кисень, може активно взаємодіяти з металами, викликаючи їх окислення та руйнування. Зменшення концентрації кисню у воді допомагає суттєво уповільнити ці процеси.

Корозія металів відбувається внаслідок електрохімічних реакцій, де метал втрачає електрони (анодний процес), а окислювач (часто кисень) їх приймає (катодний процес). Процес корозії можна описати наступними напівреакціями:

- Анодний процес: $Me^0 \rightarrow Me^{z+} + ze^-$
- Катодний процес: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Знекиснення води може значно знизити швидкість цих реакцій, оскільки усуває один з ключових реагентів – кисень. В свою чергу зменшення концентрації кисню у воді може призвести до зниження швидкості утворення кисневої пасиваційної плівки на поверхні металу, тим самим знижуючи захист від корозії. Проте знекиснення води є ефективним способом зниження корозії металів, особливо в умовах замкнутих систем та підвищеної температури, де кількість кисню все одно недостатня для утворення пасиваційної плівки. Використання різних методів знекиснення дозволяє контролювати агресивність середовища і продовжити термін служби металевих конструкцій [1].

Аналіз попередніх досліджень. Проблеми водопідготовки є дуже актуальними при роботі котлових установок та систем обігріву, як невеликих котелень, великих підприємствах, так і енергетичних об'єктів. Основною причиною внутрішньої корозії обладнання і трубопроводів водних систем теплопостачання є наявність в воді розчинених корозійно-активних газів (кисню та діоксид вуглецю). Це призводить до економічних витрат, порушення технології процесу, також збільшується антропогенне навантаження на навколишнє середовище. Тому до даних водних режимів висуваються високі вимоги щодо знесолення та знекиснення, що дозволяє знизити агресивність води, запобігти утворенню накипу, корозії труб і апаратів у системі водопостачання, зменшити забір чистої води з поверхневих та підземних джерел.

Для зменшення концентрацій кисню у воді, або його повного видалення з системи можна використовувати досить велику кількість методів – фізичні, хімічні, фізико-хімічні та комбіновані [2].

При застосуванні хімічної деаерації води замість традиційної термічної відпадає потреба витратити теплоту на нагрів води, зменшуються витрати електроенергії та габарити приміщення, тому пропонується для водогрійних котелень хімічна деаерація, що більш економічна, проста та надійна в експлуатації. Для хімічної деаерації води застосовується, в основному, сульфід натрію, який при

взаємодії з киснем переходить у добре розчинний нейтральний сульфат натрію, що знаходиться у природних водах, і в тому числі у питній воді.

Впровадження нової технології хімічної деаерації води на основі каталітичного Redox-K фільтра забезпечує економічну і надійну роботу схеми знекиснення води для водогрійних котлів і теплових мереж.

Для теплових мереж рекомендується застосовувати хімічну деаерацію води з Redox-K фільтром і корекційною протинакипною обробкою води фосфонатами. Необхідні нові методи хімічної підготовки води (стабілізаційна обробка води) для систем центрального тепlopостачання, що дасть змогу підвищити енергоефективність систем теплофікації [3].

Проведено дослідження впливу реакції середовища на швидкість знекиснення води сульфідом натрію в присутності іонів заліза було визначено ефективність сульфідату натрію при відновленні кисню у воді. Показано, що швидкість відновлення кисню зростає при підвищенні концентрації каталізатору – сульфату заліза в межах від 0,2 до 0,5 мг/дм³ по іонах заліза. Показано, що швидкість відновлення кисню у воді сульфідом натрію в присутності іонів заліза зростає при зниженні рН середовища від 9,0 до 3,0. Каталітичний ефект іонів заліза в присутності надлишку сульфідату натрію зростає з підкисленням водного розчину, що сприяє швидкому відновленню іонів заліза (III) до заліза (II). При цьому іони заліза (II) легко взаємодіють з киснем, що сприяє підвищенню швидкості відновлення кисню сульфідом з підкисленням розчину [4].

Проте при підготовці різних водно-хімічних режимів часто дуже жорстко регламентується наявність сульфатів та інших накипоутворюючих йонів.

Метою статті є дослідження загальної ефективності реагентного методу зниження концентрації кисню у воді при використанні гідразин гідрату за різних температур та різних концентрацій каталізуючих йонів, а саме іонів заліза (II) та міді (I).

Методика роботи. Для виконання дослідження в якості резервуару була підготовлена герметична скляна ємність. Підтримування герметичності реалізовувалось за допомогою спеціальної гумової насадки, до якої кріпився електрод киснеміра Milwaukee MW600. В скляну ємність, заповнену водою, додавали розраховану дозу розчину гідразину та сульфату заліза (II) або оксиду міді (I). Після чого вміст перемішувался і встановлювався електрод киснеміра. Для підтримки необхідної температури, ємність поміщали на водяну баню, температура якої відповідала заданій температурі води. Концентрація кисню вимірювалася кожні 5 хвилин протягом однієї години.

Виклад основного матеріалу. Для котлів високих і надвисоких тисків застосовується гідразин у вигляді гідразин гідрату чи гідразин сульфату, які легко взаємодіють із киснем та утворюють в результаті реакції воду і вільний азот, тим самим не підвищуючи солеміст води:



Гідразин гідрат успішно застосовується для обробки води як барабанних, так і прямоточних котлів. Швидкість реакції залежить від температури, рН середовища, надлишку гідразину відповідно до закону дії мас, а також присутності каталізаторів. При температурі менше 30 °С гідразин практично не взаємодіє з O₂, але при 105 °С, рН 9–9,5 та надлишку гідразину час практично повного зв'язування кисню становить кілька секунд.

Швидкість реакції та час контакту є дуже важливими показниками в промисловому водоспоживанні, особливо в умовах специфічних водних режимів промислових процесів охолодження та тепловодоциркуляції, де вода може нагріватися або охолоджуватися до 30–50 °С.

На основі експериментальних даних було отримано залежності, що демонструють кінетику зміни концентрації кисню упродовж однієї години. Спочатку було проведено дослідження зміни концентрації кисню при додаванні гідразин гідрату при зміні температури досліду від 15 до 40 °С (рис. 1).

З отриманих результатів видно, що використання гідразин гідрату у воді є ефективним лише за температури більше 30 °С та дози гідразину 50 мг/дм³, через 20–30 хв вдалося знизити концентрацію кисню до 0. Проте при знекисненні підживлювальної води, вона може не підігріватися і тому зростає вірогідність потрапляння кисню в систему.

Після досліджень по визначенню ефективності видалення кисню за допомогою гідразин гідрату, було прийнято рішення випробувати іони заліза та міді в якості каталізаторів хімічного процесу знекиснення.

Аналізуючи попередні дослідження можна припустити що, іони заліза (II) та міді (I) є важливими реагентами в процесах знекиснення води, особливо в контексті прискорення реакцій. Їх застосування пов'язане з окисно-відновними реакціями, які відбуваються під час додаванні до води разом з реагентами-відновниками.

Водночас, Fe²⁺ може окислюватись до Fe³⁺, а Cu⁺ до Cu²⁺, що також впливає на загальний баланс кисню у водному середовищі.

На рисунках 2–5 зображена залежність залишкової концентрації кисню від часу контакту, концентрації гідразин гідрату при застосуванні в якості каталізатора іони заліза (II) за різних температур.

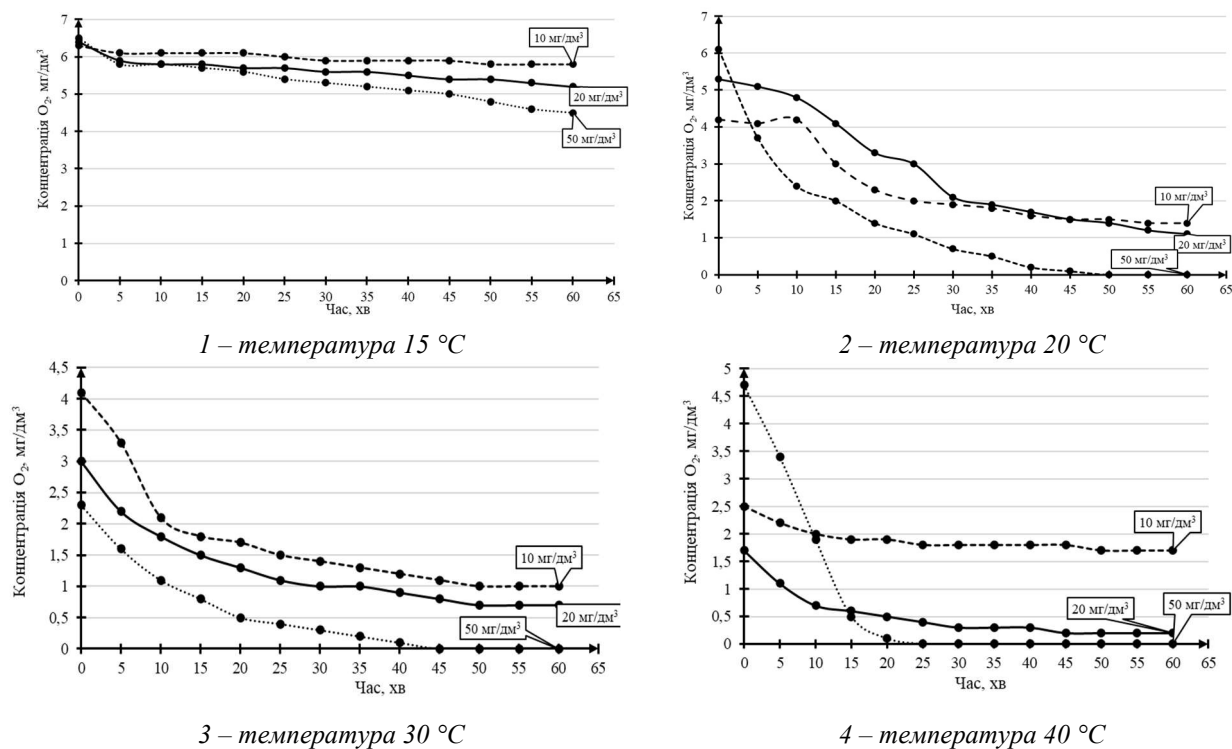


Рис. 1 – Кінетика зміни концентрації кисню у воді за різних доз гідразин гідрату та температури

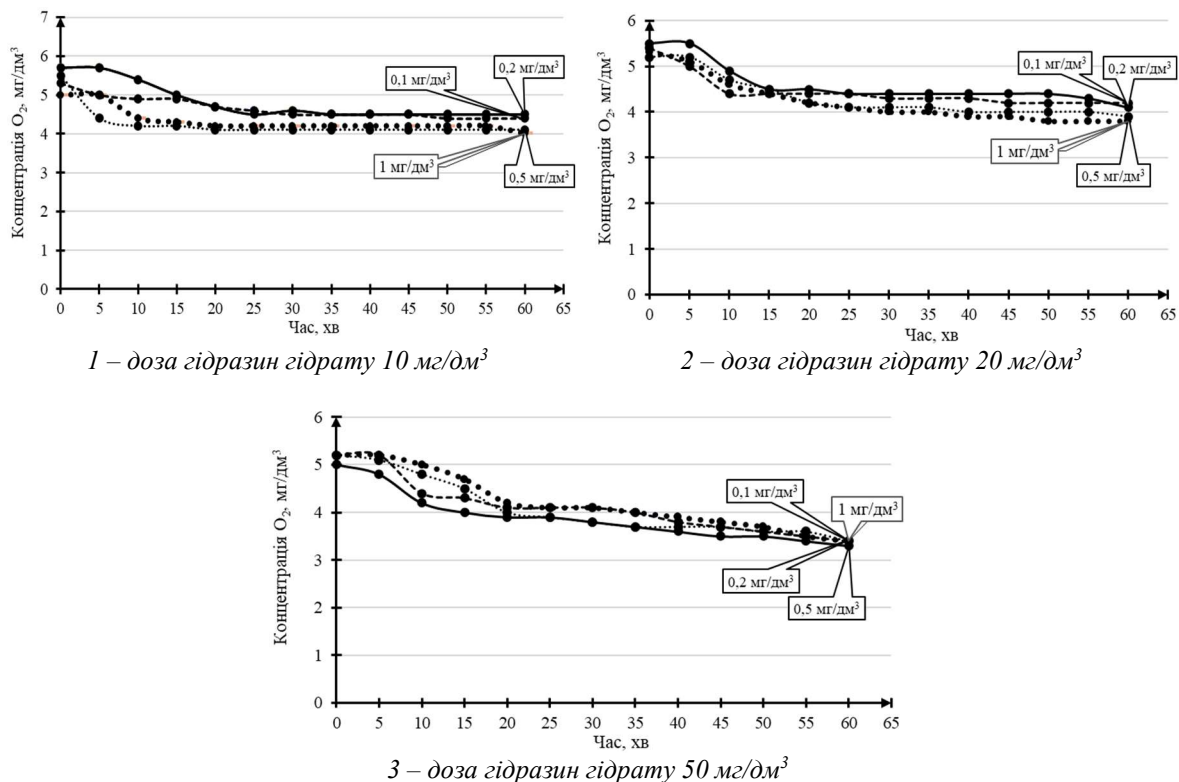


Рис. 2 – Кінетика зміни концентрації кисню у воді з часом за різних доз гідразин гідрату та іонів заліза (II) при 15 °C

Зміна кисню при використанні гідразин гідрату у поєднанні з FeSO_4 у воді при температурі 15°C , не є суттєвою. В окремих випадках залишкова концентрація O_2 досягає відмітки 3 мг/дм^3 , при початковій у 5 мг/дм^3 , що є суттєвим підвищенням ефективності в порівнянні з використанням тільки гідразин гідрату, концентрація O_2 при цьому не була нижчою $4,5\text{ мг/дм}^3$.

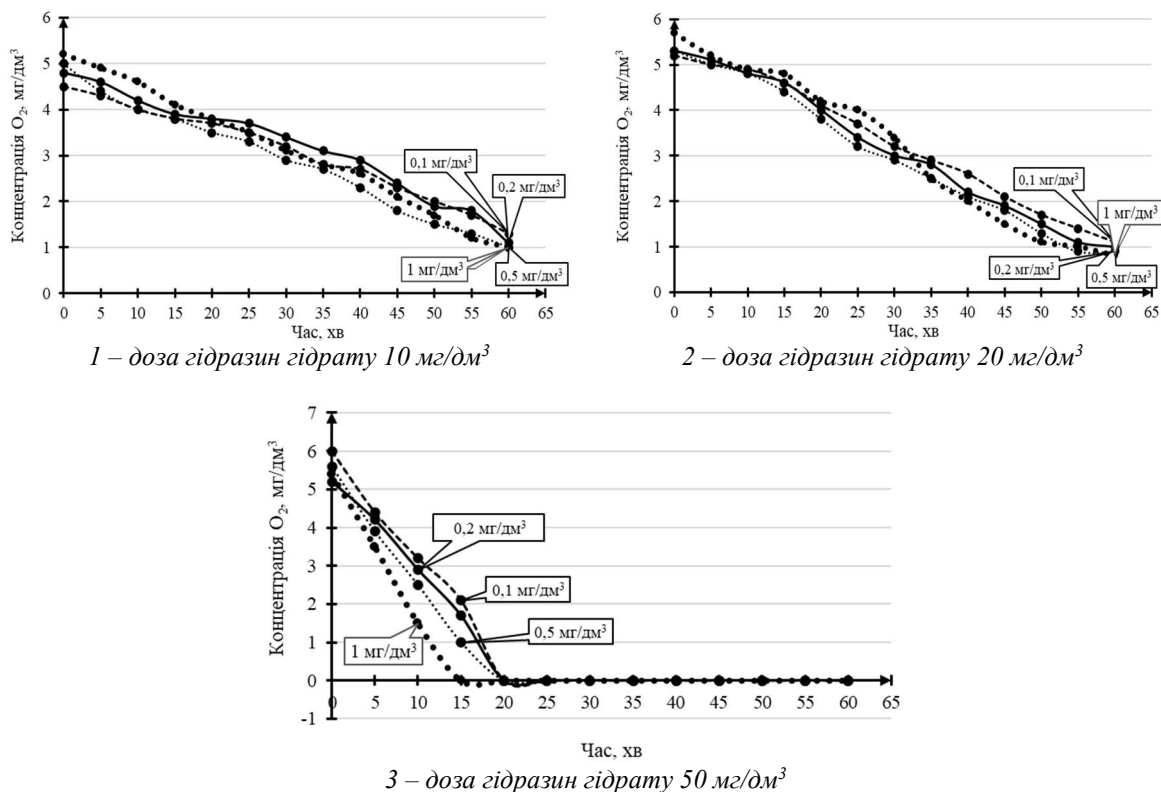


Рис. 3 – Кінетика зміни концентрації кисню у воді з часом за різних доз гідразин гідрату та іонів заліза (II) при 20°C

При температурі 20°C (рис. 3) тенденція несуттєвого підвищення ефективності знекиснення зберігається на рівні, що і в попередніх випадках. Хоча можна відмітити суттєве скорочення часу досягнення нульової концентрації кисню при дозі гідразину 50 мг/дм^3 з 40 хвилин до $20\text{--}25$ при дозі іонів заліза (II) $0,1\text{--}1\text{ мг/дм}^3$.

Рисунки 4–5 характеризують кінетику зміни концентрації кисню при підвищенні температури води до 30 та 40°C відповідно. Можна підкреслити загальну тенденцію зниження залишкової концентрації кисню на $4\text{--}5\text{ мг/дм}^3$. Проте, при збільшенні дози гідразину до 50 мг/дм^3 можна побачити, що зменшення рівня кисню досягло 0 протягом $15\text{--}20$ хвилин.

Можна підкреслити загальну тенденцію зміни показників концентрацію кисню у воді, а саме прослідковується зниження рівня O_2 при початковому рівні $6\text{--}4\text{ мг/дм}^3$ до $1,4\text{ мг/дм}^3$ та $0,2\text{ мг/дм}^3$ відповідно. Тобто, можна припустити, що при збільшенні дози гідразин гідрату та іонів заліза (I) збільшується не тільки ефективність видалення кисню, а й час, за який це відбувається.

Проте, часто виходячи з технологічних режимів на виробництві концентрація кисню навіть на рівні $1\text{--}2\text{ мг/дм}^3$ не допускається, а час контакту є вирішальним технічним параметром, що суттєво впливає на розміри споруд. Тому було прийнято рішення про дослідження впливу в якості каталізатора іонів міді (I).

Результати приведені на рисунках 6–9.

Як видно з рисунку 6 ефективність зменшення концентрації кисню при застосуванні в якості каталізаторів іонів міді (I) не відмічалось при температурі 15°C і залишкова концентрація до $5\text{--}4\text{ мг/дм}^3$ як і в випадку використання чистого гідразин гідрату.

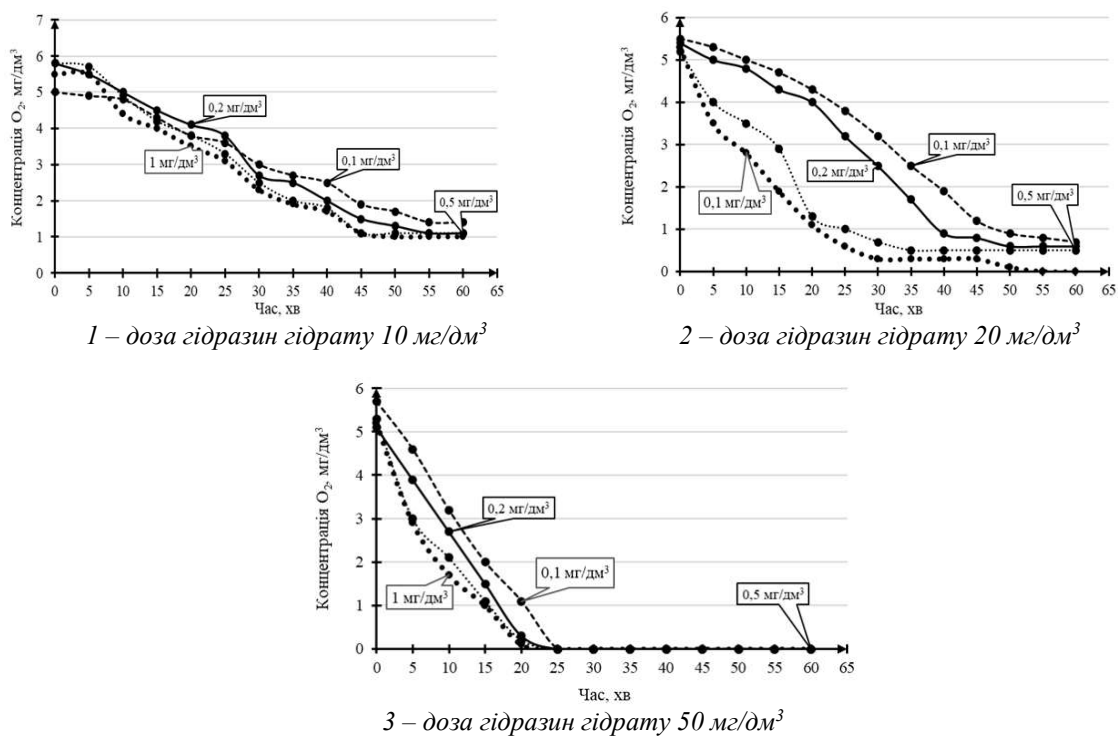


Рис. 4 – Кінетика зміни концентрації кисню у воді з часом за різних доз гідразин гідрату та іонів заліза (II) при 30 °С

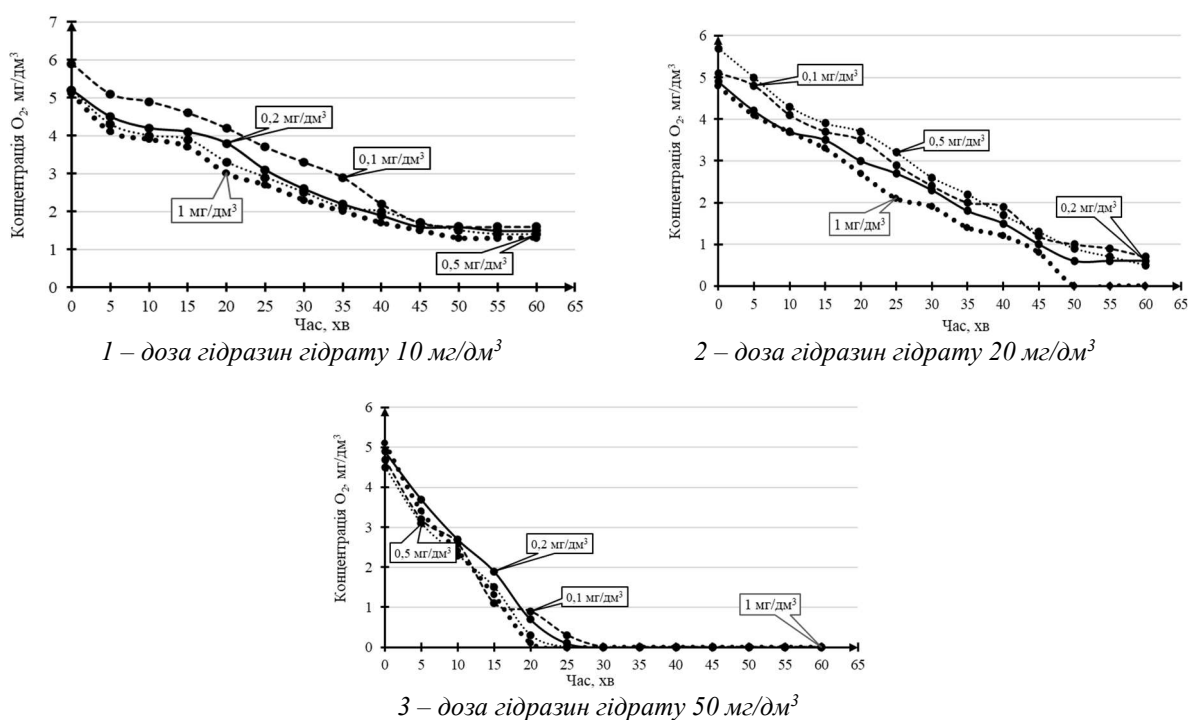


Рис. 5 – Кінетика зміни концентрації кисню у воді з часом за різних доз гідразин гідрату та іонів заліза (II) при 40 °С

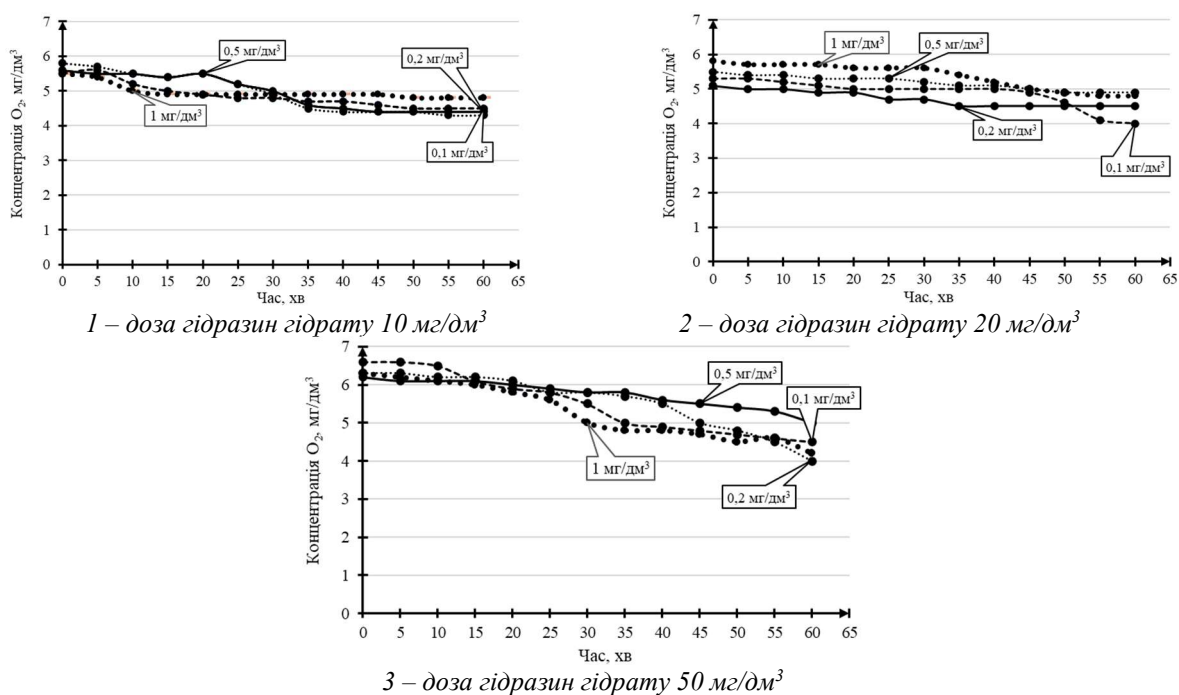


Рис. 6 – Кінетика зміни концентрації кисню у воді з часом за різних доз гідразин гідрату та іонів міді (I) при 15 °С

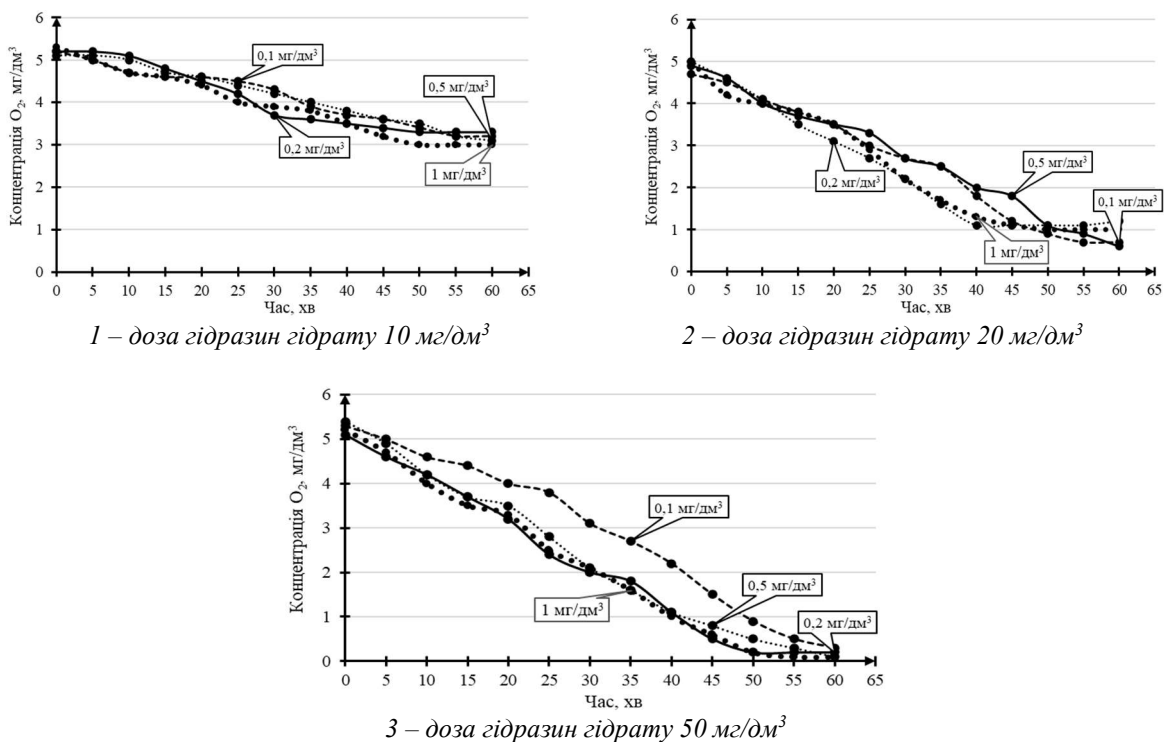
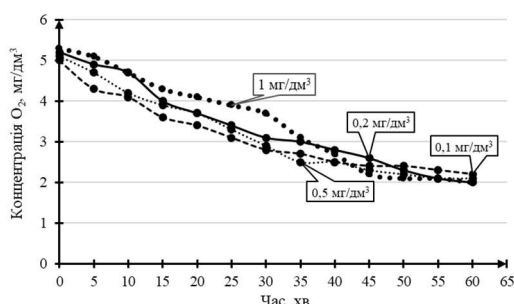
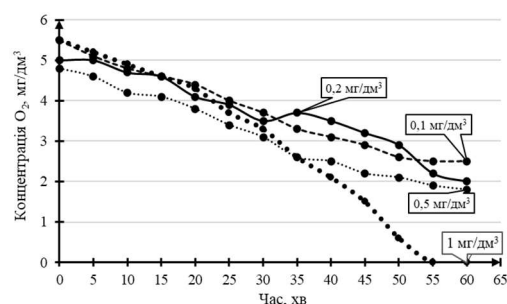


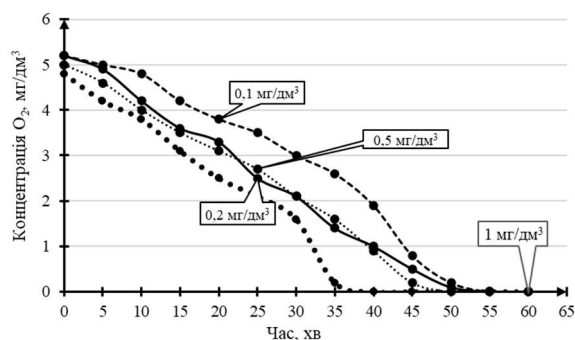
Рис. 7 – Кінетика зміни концентрації кисню у воді з часом за різних доз гідразин гідрату та іонів міді (I) при 20 °С



1 – доза гідразин гідрату 10 мг/дм³

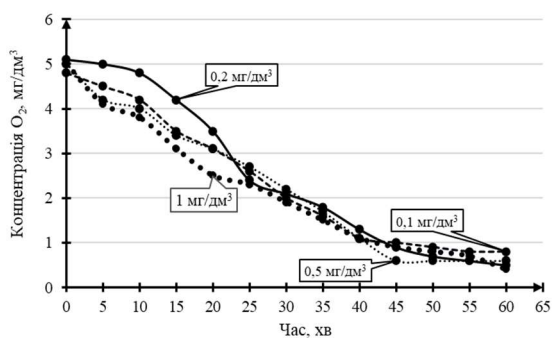


2 – доза гідразин гідрату 20 мг/дм³

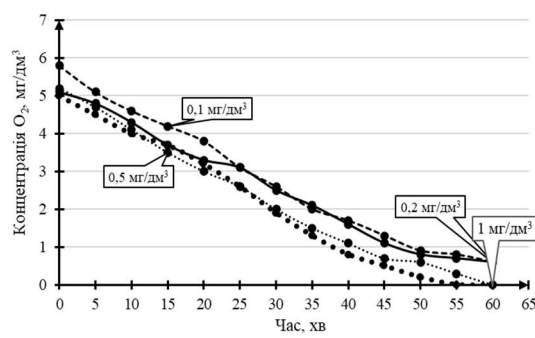


3 – доза гідразин гідрату 50 мг/дм³

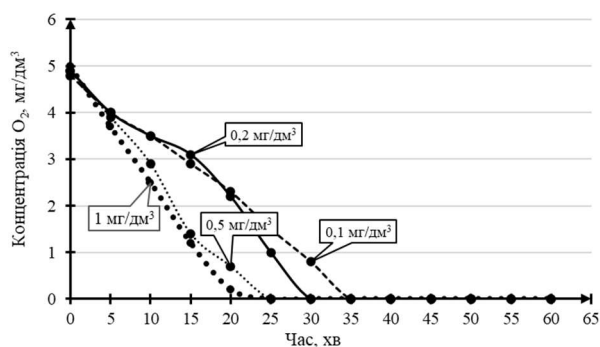
Рис. 8 – Кінетика зміни концентрації кисню у воді з часом за різних доз гідразин гідрату та іонів міді (I) при 30 °C



1 – доза гідразин гідрату 10 мг/дм³



2 – доза гідразин гідрату 20 мг/дм³



3 – доза гідразин гідрату 50 мг/дм³

Рис. 9 – Кінетика зміни концентрації кисню у воді з часом за різних доз гідразин гідрату та іонів міді (I) при 40 °C

Як видно з рис. 7–9 незначного підвищення ефективності знекиснення при застосуванні в якості каталізаторів іонів Cu^+ вдалось досягти при максимальних дозах реагентів та підвищених температурних режимах. Тільки при дозі гідразину на рівні 50 мг/дм^3 та концентрації іонів міді $0,5\text{--}1 \text{ мг/дм}^3$ можна спостерігати підвищення ступеня знекиснення на $10\text{--}15 \%$, що не є задовільним результатом в нашому випадку.

Висновки. Показано, що ефективність гідразину в якості знекиснюючого агента не є великою при невисоких температурах. При зростанні температури до $40 \text{ }^\circ\text{C}$ можливо досягти повного знекиснення, проте це відбувається досить довго, що накладає певні обмеження на застосування гідразин гідрату в промислових масштабах. Дослідження зміни концентрації кисню у воді з додаванням гідразин гідрату та іонів заліза та міді та при різних температурах показали, що при найбільший вплив на процеси знекиснення мають дози гідразину та температура, іони заліза та міді майже не вносили суттєвих змін в перебіг процесу. При застосуванні іонів заліза (II) в композиції з гідразин гідратом при підвищених температурах відмічається підвищення ефективності видалення на $30\text{--}40 \%$, а час досягнення нульової концентрації при максимальних дозах скорочується на приблизно 90% . Іони міді (I) не проявили каталітичних властивостей в композиціях з гідразин гідратом при невисоких температурах в процесах знекиснення і майже не впливають на швидкість реакції з киснем.

Перспективи подальших досліджень. Проводячи дослідження по зменшенню концентрації кисню у воді можна дійти висновку, що за низьких та середніх температур використання гідразин гідрат може бути не задовільним при деяких специфічних режимах водокористування, навіть у поєднанні з іншими реагентами, які можна використати у якості каталізатора. Тому в подальшому планується продовжити пошук ефективних знекиснювачів. Наприклад, дослідити ефективність бісульфіту натрію в якості реагента-редоксида.

Список використаної літератури

1. Толстенкова К., Трус І. М., Гомеля М. Д. Сучасні методи знекиснення води – переваги та недоліки // Тези доповідей міжнародного наукового симпозиуму «Тиждень еколога – 2021». 2021. С. 183.
2. Cervova J., Nagarova M., Lackova P. Corrosive protection of metal materials in cooling water // American Journal of Materials Science and Application. 2014. № 1. С. 6–10.
3. Орлов В. О., Литвиненко Л. Л., Орлова А. М. Водопостачання промислових підприємств : навч. посіб. Київ : Знання, 2014. 278 с.
4. Поржезінський Ю. Нові технологічні рішення у підготовці води для водогрійних котлів і теплових мереж // Наукові праці НУХТ. 2020. Т. 26. С. 92–97.
5. Гомеля М. Д., Шаблій Т. О., Іваненко О. І., Крищенко Т. В. Вилучення розчиненого у воді кисню з використанням модифікованих іонітів // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2017. № 1 (16). С. 65–73.
6. Гомеля М., Шуриберко М., Голяка А. Знекиснення води за допомогою завантаження залізомістких композитів // Вчені записки ТНУ імені В. І. Вернадського. Серія: технічні науки. 2018. Т. 29. С. 64–69.

Mykola Kosmyna, Yuliia Nosachova

STUDY OF THE INFLUENCE OF IRON AND COPPER IONS ON OXIDATION PROCESSES AT DIFFERENT TEMPERATURES USING HYDRAZINE REAGENT

Water treatment problems are very relevant in the operation of boiler plants and heating systems, both in small boiler houses, large enterprises, and energy facilities. The main cause of internal corrosion of equipment and pipelines of water heating systems is the presence of corrosive gases (oxygen and carbon dioxide) dissolved in water. This leads to economic costs, disruption of process technology, and also increases

the anthropogenic load on the environment. Therefore, high requirements are imposed on these water regimes for desalination and deoxygenation, which allows to reduce the aggressiveness of water, prevent the formation of scale, corrosion of pipes and devices in the water supply system, and reduce the withdrawal of clean water from surface and underground sources. Deoxygenation of water is an important method for reducing metal corrosion, since oxygen is one of the main agents contributing to corrosion processes. Water containing dissolved oxygen can actively interact with metals, causing their oxidation and destruction. Reducing the concentration of oxygen in water helps to significantly slow down these processes.

To reduce the oxygen concentration in water, or completely remove it from the system, a fairly large number of methods can be used – physical, chemical, physico-chemical and combined. Hydrazine hydrate is successfully used for water treatment of both drum and direct-flow boilers. The reaction rate depends on the temperature, pH of the medium, excess hydrazine according to the law of mass action, and the presence of catalysts. At temperatures below 30 °C, hydrazine practically does not interact with O₂, but at 105 °C, pH 9–9.5, and an excess of hydrazine, the time for almost complete oxygen binding is several seconds.

Based on experimental data, dependences were obtained that demonstrate the kinetics of changes in oxygen concentration over one hour. Initially, a study was conducted of the change in oxygen concentration upon addition of hydrazine hydrate when the experimental temperature changed from 15 to 40 °C.

Studies of changes in the oxygen concentration in water with the addition of hydrazine hydrate and iron and copper ions and at different temperatures showed that the doses of hydrazine and temperature have the greatest impact on the deoxidation processes, while iron and copper ions almost did not make significant changes to the course of the process. When using iron (II) ions in a composition with hydrazine hydrate at elevated temperatures, an increase in removal efficiency by 30–40 % is noted, and the time to reach zero concentration at maximum doses is reduced by approximately 90 %. Copper (I) ions did not show catalytic properties in compositions with hydrazine hydrate at low temperatures in deoxidation processes and almost did not affect the rate of reaction with oxygen.

Keywords: *corrosion, temperature, water deoxidation, catalyst, oxidation kinetics, water purification, water treatment, hydrazine*

References

1. Tolstchenkova, K., Trus, I. M. & Homelia, M. D. (2021). «Modern methods of water deoxygenation – advantages and disadvantages», Proceedings of the International Scientific Symposium «Ecologist's Week – 2021», p. 183.
2. Cervova, J., Hagarova, M. & Lackova, P. (2014). «Corrosive protection of metal materials in cooling water», American Journal of Materials Science and Application, 1, pp. 6–10.
3. Orlov, V. O., Lytvynenko, L. L. & Orlova, A. M. (2014). Water supply for industrial enterprises: textbook. Kyiv: Znannia.
4. Porzhezynskiy, Yu. (2020). «New technological solutions for water treatment for hot water boilers and heating networks», Scientific Works of NUFT, 26, pp. 92–97.
5. Homelia, M. D., Shablii, T. O., Ivanenko, O. I. & Krysenko, T. V. (2017). 'Removal of dissolved oxygen from water using modified ion exchangers', Bulletin of the National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute». Chemical Engineering, Ecology and Resource Conservation, 1 (16), pp. 65–73.
6. Homelia, M., Shuryberko, M. & Holiaka, A. (2018). «Water deoxygenation using iron-containing composite loading», Scientific Notes of V. I. Vernadsky Taurida National University. Series: Technical Sciences, 29, pp. 64–69.