Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving». 2025. N 2 (24)

УДК 504.062.2

ГОМЕЛЯ М. Д., НОСАЧОВА Ю. В.*, ШАБЛІЙ Т. О. Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ ЗНЕКИСНЕННЯ ВОДИ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ МЕТАБІСУЛЬФІТУ НАТРІЮ В ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ ЗАЛІЗА

Досліджено процеси знекиснення води при використанні метабісульфіту натрію в присутності катіонів заліза. Показано, що швидкість знекиснення води в статичних умовах залежить від концентрації сульфітіонів та концентрації іонів заліза. Залізо, яке використовували в концентраціях від 0,1 до 0,5 мг/дм³ в даному процесі є каталізатором. В роботі показано, що процес окиснення сульфіт-іонів досить чутливий як до концентрації відновника, так і до вмісту каталізатора. Механізм зв'язування кисню залежить від концентрації відновника та від вмісту каталізатора. За низьких концентрації відновника та каталізатора при вихідній концентрації кисню у воді на рівні 6,6 мг швидкість реакції зв'язування кисню залежить як від концентрації компонентів, так і від концентрації каталізатора. Тому реалізуються процеси окиснення сульфіт-іонів третього порядку. З підвищенням концентрації сульфіту в залежності від концентрації каталізатора реалізуються процеси 2-го та 1-го порядків. За нижчих концентрації заліза швидкість процесу залежить від концентрації відновника концентрації відновника концентрації кисню та концентрації відновника (процес 1-го порядку), за вищих концентрацій заліза швидкість процесу визначається концентрацією визначається концентрацією кисню (процес 1-го порядку).

Ключові слова: кисень, корозія, киснева деполяризація, знекиснення води, каталізатор, водоочищення, водопідготовка

DOI: 10.20535/2617-9741.2.2025.333978

* Corresponding author: j.nosachova@gmail.com Received 05 May 2025; Accepted 29 May 2025

Постановка проблеми. До води, що використовується в теплоенергетиці, включаючи тепломережі, котлах для підігріву води, парових котлах та інших установках ставляться жорсткі вимоги щодо накипоутворення [1]. Не менш важливою проблемою у процесах водопідготовки у теплоенергетиці є захист обладнання від корозії [2]. Особливо небезпечною є корозія металів при виробництві пари. Використання інгібіторів корозії в даних умовах не лише малоефективне, але і недопустиме. Головним окисником металів в даних умовах є кисень. Тому проблема вирішується, головним чином, за рахунок знекиснення води [3].

Аналіз попередніх досліджень. Для запобігання прискореній корозії металів в системах теплопостачання в енергетиці надзвичайно важливо видаляти розчинені гази із води, особливо кисень [4].

Найбільш поширеними методами дегазації води є фізичні методи [5]. Вони основані на фізичних впливах на воду, наприклад, зміна тиску, температури, коливань середовища. Видалення розчинених газів із води фізичними методами здійснюється на дегазаторах, які класифікуються відповідно до способу руху води, повітря, умов дегазації та конструктивною будовою [57]: вакуумні деаератори, термічні деаератори, барботажні деаератори. Найбільш поширеним методом видалення кисню з води без застосування реагентів є термічна деаерація, яку проводять в киплячій воді [6].

Метод газової деаерації оснований на продуванні через водне середовище знекисненого повітря [7] або азоту [8]. Можливе насичення води воднем [9].

Часто для знекиснення води використовують хімічні реагенти. Вважається, що одним із найкращих знекиснюючих реагентів є гідразин [10]. За рахунок використання гідразину можна практично повністю знекиснити воду. При цьому відбувається зв'язування кисню з виділенням інертного азоту. Але в окремих випадках досягти повного знекиснення води з гідразином не вдається. Тоді гідразин окислюють пропускання води через каталізатори або через фільтри з активованим вугіллям [11]. Досить часто гідразин застосовують для дегазації води, що подається на підживлення другого контуру АЕС, що забезпечує підтримку водно-хімічного режиму в контурі та підвищує надійність роботи обладнання [12]. Проте

90

[©] The Author(s) 2025. Published by Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute. This is an Open Access article distributed under the terms of the license CC BY 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/), which permits re-use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

гідразин є високотоксичним реагентом, небезпечним для здоров'я людей та гідробіонтів навіть в мізерних концентраціях. Крім того, він є дорогою речовиною, використання якої ускладнюється жорсткими вимогами до безпеки його застосування.

Значно безпечнішим є застосування у процесах знекиснення води сульфіту натрію або його похідних [13]. Недоліком даного реагенту є необхідність видалення із води продукту окислення Na₂SO₃ – сульфату натрію.

У роботах [14, 15] запропоновано для підвищення ефективності знекиснення води при додаванні сульфіту натрію пропускати її через редоксид (катіоніт, модифікований сполуками заліза (II)). Ці методи потребують періодичного відновлення редоксиду і не забезпечують видалення сульфатів із води.

Проблема видалення із води сульфатів вирішена в роботі [16], де використовують аніоніт у сульфітній формі. Після окислення сульфіту і переходу його у сульфат, десорбція сульфату не відбувається, він сорбується на аніоніті.

Проте ефективність використання модифікованих сульфітом сорбентів в значній мірі залежить від кінетичних факторів. Адже час контакту води з фільтруючим матеріалом незначний. Тому було важливим визначити швидкість процесів зв'язування кисню у воді при взаємодії з сульфітом та його похідними, включаючи і метабісульфіт натрію.

Метою було вивчення кінетики взаємодії розчиненого у воді кисню з метабісульфітом натрію в залежності від концентрації іонів заліза (II), як каталізатора процесу.

Для досягнення поставленої мети потрібно вирішити наступні задачі:

- визначити залежність швидкості процесу відновлення кисню від концентрації метабісульфіт аніонів та концентрації іонів заліза у воді;
- провести аналіз інтегральних кривих, що описують процеси відновлення кисню метабісульфітом натрію у воді та встановити механізм процесу відновлення кисню за різних співвідношень реагентів.

Методика роботи. В ємність об'ємом 1,5 дм³ поміщали дистильовану воду, насичену повітрям при кімнатній температурі. Визначали концентрацію кисню. У воду додавали розраховану кількість розчину метабісульфіту натрію і сульфату заліза, герметично закривали, з моменту додавання розчину засікали час. Через певні проміжки часу фіксували концентрацію кисню у воді з допомогою киснеміра, датчик якого був постійно занурений у воду.

Виклад основного матеріалу. Раніше проведені дослідження по кінетиці відновлення кисню у воді сульфатом натрію [17] показали, що без каталізатора при кімнатній температурі при концентрації сульфіту натрію 50 – 300 мг/дм³ знекиснення проходить досить повільно. Ступінь конверсії кисню не перевищує 62 % за одну годину при вихідній концентрації кисню 6,6 мг/дм³. При використанні каталізатора – сульфату заліза (II), процес відновлення кисню значно прискорюється. При цьому, швидкість процесу суттєво залежить як від концентрації сульфату, так і від концентрації заліза.

В дослідженнях використовувався метабісульфіт натрію з концентрацією по S₂O₅²⁻ 50; 100; 200; 300 мг/дм³ при концентрації сульфату заліза (по Fe²⁺) 0,1; 0,2 та 0,5 мг/дм³.

Як видно з табл. 1 та рис. 1, 2, за низьких концентрацій аніонів $S_2O_5^{2-}$ у воді час зв'язування 6,6 мг O_2 в 1 дм³ води значно перевищує 3 хвилини. І лише при концентраціях метабісульфіту 200 і 300 мг/дм3 швидкість зв'язування кисню суттєво зростає.

Якщо судити по даних, приведених на рис. 3, 4, то можна сказати, що при концентрації сульфіту 50 мг/дм³ та при концентрації заліза 0,1; 0,2 та 0,5 мг/дм³ процес окислення метабісульфіту натрію проходить за механізмом 3-го порядку. Як видно з рис. 3, криві 1; 2; 3 побудовані в координатах $1/C^2$ від т є прямими лініями. При цьому константи швидкості відновлення O₃ 3-го порядку для даних концентрацій реагенту є практично постійними величинами протягом проведення експерименту (табл. 2, 3). Криві 4 і 5 (рис. 3) та крива 2 (рис. 4) близькі до прямих ліній, але відповідні даним кривим константи швидкості процесу 3-го порядку суттєво змінюються протягом експерименту.

Якщо врахувати, що 6,6 мг/дм³ кисню це лише 0,4125 мг-екв/дм³, а 50 мг/дм³ метабісульфіт-аніону – це 0,719 мг-екв/дм³, то можна сказати, що вони знаходяться у досить низьких і приблизно рівних концентраціях і процес окислення метабісульфіту буде чутливим до концентрації каталізатора – іонів заліза. Саме цим визначається порядок реакції зв'язування кисню у даному випадку.

від концентрації метабісульфіт-аніонів та іонів заліза (II)														
						$C(O_2),$	мг/дм ³							
	<i>C(S2O5²⁻), мг/дм³</i>													
τ, c		$C(Fe^{2+}), M2/\partial M^3$												
	50			100		200			300					
	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5		
0	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60	6,60		
10	6,50	6,41	5,68	6,37	6,29	6,03	6,17	6,10	5,91	4,94	4,42	3,28		
20	6,38	6,23	5,07	6,17	6,02	5,51	5,81	5,68	5,30	3,70	2,97	1,63		
30	6,30	6,07	4,61	5,99	5,78	5,04	5,49	5,32	4,74	2,76	1,99	0,81		
40	6,21	5,92	4,27	5,81	5,56	4,60	5,21	5,00	4,25	2,07	1,33	0,40		
50	6,12	5,78	3,99	5,65	5,35	4,21	4,95	4,72	3,81	1,55	0,89	0,10		
60	6,04	5,65	3,75	5,49	5,15	3,86	4,72	4,46	3,41	1,16	0,60	0,05		
70	5,96	5,52	3,56	5,35	4,98	3,51	4,50	4,24	3,01	0,87	0,40	0		
80	5,88	5,41	3,39	5,21	4,81	3,21	4,31	4,03	2,74	0,65	0,27	0		
90	5,81	5,30	3,25	5,08	4,65	2,94	4,13	3,85	2,45	0,49	0,18	0		
100	5,74	5,20	3,12	4,95	4,50	2,68	3,97	3,68	2,20	0,36	0,12	0		
110	5,67	5,11	3,00	4,83	4,37	2,45	3,82	3,52	1,97	0,27	0,1	0		
120	5,60	5,02	2,90	4,72	4,24	2,24	3,68	3,38	1,76	0,20	0	0		
130	5,54	4,93	2,81	4,61	4,12	2,05	3,55	3,25	1,58	0,14	0	0		
140	5,48	4,85	2,72	4,50	4,00	1,87	3,42	3,13	1,41	0,11	0	0		
150	5,42	4,77	2,64	4,41	3,89	1,71	3,31	3,01	1,27	0,09	0	0		
160	5,36	4,70	2,57	4,31	3,79	1,56	3,21	2,91	1,14	0,06	0	0		
170	5,30	4,62	2,51	4,22	3,69	1,43	3,11	2,81	1,02	0,05	0	0		
180	5,25	4,56	2,45	4,13	3,60	1,31	3,01	2,72	0,91	0,04	0	0		
190	5,19	4,49	2,39	4,05	3,51	1,19	2,92	2,63	0,82	0,03	0	0		
200	5,14	4,43	2,34	3,97	3,42	1,09	2,84	2,55	0,73	0,02	0	0		

Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving». 2025. № 2 (24)

Таблиця 1 – Зміна концентрації кисню з часом у дистильованій воді в залежності



Рис. 1 – Залежність концентрації кисню у воді від часу відновлення метабісульфітом натрію при концентрації S₂O₅²⁻ 50 (*1; 2; 3*) та 100 (*4; 5; 6*) мг/дм³ та концентрації Fe²⁺ 0,1 (*1; 4*), 0,2 (*2; 5*) та 0,5 (*3; 6*) мг/дм³

= 92 =

Bulletin of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» Series «Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving». 2025. N 2 (24)



Рис. 2 – Залежність концентрації кисню у воді від часу відновлення метабісульфітом натрію при концентрації S₂O_{5²⁻} 200 (1; 2; 3) та 300 (4; 5; 6) мг/дм³ та концентрації Fe²⁺ 0,1 (1; 4), 0,2 (2; 5) та 0,5 (3; 6) мг/дм³

Таблиця 2 – Залежність значень констант швидкості 3-го порядку процесу знекиснення у дистильованій воді в залежності від концентрації метабісульфіт-аніонів та іонів заліза (II)

	Константи швидкості реакції відновлення О ₂ 3-го порядку									
τ, c	С(S2O5 ²⁻), мг/дм ³									
	$C(Fe^{2+}), M2/\partial M^3$									
		50		100						
	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5				
10	0,000036	0,000069	0,000402	0,000084	0,000116	0,000227				
20	0,000040	0,000070	0,000399	0,000083	0,000116	0,000250				
30	0,000037	0,000070	0,000402	0,000082	0,000116	0,000274				
40	0,000037	0,000070	0,000399	0,000083	0,000117	0,000304				
50	0,000037	0,000070	0,000399	0,000084	0,000120	0,000335				
60	0,000037	0,000070	0,000401	0,000085	0,000123	0,000368				
70	0,000037	0,000070	0,000400	0,000086	0,000124	0,000416				
80	0,000037	0,000070	0,000400	0,000087	0,000127	0,000463				
90	0,000037	0,000070	0,000398	0,000088	0,000129	0,000515				
100	0,000037	0,000070	0,000399	0,000089	0,000132	0,000581				
110	0,000037	0,000070	0,000401	0,000090	0,000134	0,000653				
120	0,000037	0,000070	0,000400	0,000091	0,000136	0,000735				
130	0,000037	0,000070	0,000399	0,000093	0,000138	0,000827				
140	0,000037	0,000070	0,000401	0,000094	0,000141	0,000939				
150	0,000037	0,000070	0,000402	0,000095	0,000144	0,001063				
160	0,000037	0,000070	0,000401	0,000096	0,000146	0,001212				
170	0,000037	0,000070	0,000399	0,000098	0,000148	0,001371				
180	0,000037	0,000070	0,000399	0,000099	0,000151	0,001555				
190	0,000037	0,000070	0,000400	0,000100	0,000153	0,001798				
200	0,000037	0,000070	0,000399	0,000101	0,000156	0,002047				





Рис. 3 – Інтегральні криві 3-го порядку відновлення кисню метабісульфітом натрію при концентрації S2O5²⁻ 50 (*1*; *2*; *3*) та 100 (*4*; *5*; *6*) мг/дм³ та концентрації Fe²⁺ 0,1 (*1*; *4*), 0,2 (*2*; *5*) та 0,5 (*3*; *6*) мг/дм³

Таблиця 3 – Залежність значень	констант швидкості 3-го поряд	дку процесу знекиснення у
дистильованій воді в залежності	від концентрації метабісульфі	г-аніонів та іонів заліза (II)

	Константи швидкості реакції відновлення О2 3-го порядку									
	С(S2O5 ²⁻), мг/дм ³									
τ, c	<i>С(Fe²⁺), мг/дм</i> ³									
		200		300						
	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5				
10	0,000166	0,000196	0,000284	0,000901	0,001411	0,003500				
20	0,000167	0,000201	0,000316	0,001252	0,002260	0,008836				
30	0,000170	0,000206	0,000359	0,001805	0,003826	0,025020				
40	0,000174	0,000213	0,000405	0,002630	0,006780	0,077838				
50	0,000179	0,000219	0,000459	0,003933	0,012395	0,999770				
60	0,000183	0,000228	0,000525	0,006002	0,022957	3,333142				
70	0,000189	0,000233	0,000624	0,009273	0,044479					
80	0,000193	0,000241	0,000689	0,014649	0,085590					
90	0,000198	0,000247	0,000798	0,023011	0,171340					
100	0,000202	0,000254	0,000918	0,038465	0,347107					
110	0,000207	0,000263	0,001067	0,062248	0,454441					
120	0,000212	0,000269	0,001249	0,104071						
130	0,000217	0,000276	0,001452	0,196144						
140	0,000223	0,000283	0,001714	0,295077						
150	0,000228	0,000291	0,001990	0,411446						
160	0,000232	0,000297	0,002333	0,867984						
170	0,000237	0,000305	0,002759	1,176403						
180	0,000243	0,000312	0,003291	1,736047						
190	0,000248	0,000320	0,003853	2,923916						
200	0,000253	0,000327	0,004634	6,249943						



Рис. 4 – Інтегральні криві 3-го порядку відновлення кисню метабісульфітом натрію при концентрації S₂O₅²⁻ 200 (*1; 2; 3*) та 300 (*4; 5; 6*) мг/дм³ та концентрації Fe²⁺ 0,1 (*1; 4*), 0,2 (*2; 5*) та 0,5 (*3; 6*) мг/дм³

При концентрації метабісульфіту натрію 100 та 200 мг/дм³ криві 4, 5 (рис. 5) та криві 1, 2 (рис. 6) є прямими лініями. Константи швидкості для даних кривих є відносно стабільними протягом усього експерименту. Це свідчить, що при даних концентраціях метабісульфіту при концентрації іонів заліза не вищих 0,2 мг/дм³ швидкість процесу описується рівняннями 2-го порядку. Можливо у даному випадку швидкість процесу залежить як від концентрації кисню, так і від концентрації метабісульфіту натрію. Процес окислення та відновлення заліза у даному випадку проходить досить швидко, але його концентрація є низькою і лімітує швидкість процесу зв'язування кисню в цілому. Це найкращим чином підтверджує наступну схему зв'язування заліза:

$$O_2 + 4 Fe(OH) = 2Fe_2(O)(OH)_4$$
 (1)

$$2Fe_2(O)(OH)_4 + SO_3^{2-} = 2Fe(OH)_2 + SO_4^{2-}$$
(2)

Якщо у попередньому випадку (рис. 3, 4) при низьких концентраціях кисню, метабісульфіт аніону і заліза швидкість процесу лімітувалася вмістом трьох компонентів, то відбувалася реалізація процесу другого порядку.

У даному випадку – рис. 5 (криві 4, 5) та рис. 6 (криві 1, 2) швидкість процесу не залежала від концентрації метабісульфіту і в основному визначалась концентрацією кисню і заліза.

В реакції (1) залізо Fe²⁺ представлено у вигляді Fe(OH)₂, тому що за низьких концентрацій у нейтральному середовищі залізо легко гідролізується за схемою:

$$FeSO_4 + 2H_2O = Fe(OH)_2 + H_2SO_4$$
(3)

Метабісульфіт натрію у нейтральному середовищі легко переходить у сульфіт:

$$Na_2S_2O_5 + H_2O = 2NaHSO_3 \tag{4}$$

$$NaHSO_3 = Na^+ + H^+ + SO_3^{2-}$$
(5)

	Константи швидкості реакції відновлення О2 2-го порядку									
τ, c	<i>С(S2O5²⁻), мг/дм³</i>									
	С(Fe ²⁺), мг/дм ³									
		50		100						
	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5				
10	0,000233	0,000449	0,002454	0,000547	0,000747	0,001432				
20	0,000261	0,000450	0,002286	0,000528	0,000730	0,001499				
30	0,000241	0,000441	0,002180	0,000514	0,000717	0,001563				
40	0,000238	0,000435	0,002067	0,000515	0,000709	0,001647				
50	0,000238	0,000430	0,001982	0,000510	0,000708	0,001720				
60	0,000234	0,000425	0,001919	0,000511	0,000711	0,001793				
70	0,000232	0,000423	0,001848	0,000506	0,000704	0,001906				
80	0,000232	0,000417	0,001793	0,000505	0,000705	0,002000				
90	0,000229	0,000413	0,001735	0,000504	0,000706	0,002096				
100	0,000227	0,000408	0,001690	0,000505	0,000707	0,002216				
110	0,000226	0,000402	0,001653	0,000505	0,000703	0,002333				
120	0,000225	0,000397	0,001611	0,000503	0,000703	0,002458				
130	0,000223	0,000395	0,001572	0,000503	0,000702	0,002587				
140	0,000221	0,000391	0,001544	0,000505	0,000703	0,002737				
150	0,000220	0,000388	0,001515	0,000502	0,000704	0,002889				
160	0,000219	0,000383	0,001485	0,000503	0,000702	0,003059				
170	0,000219	0,000382	0,001452	0,000503	0,000703	0,003222				
180	0,000216	0,000377	0,001426	0,000503	0,000701	0,003399				
190	0,000217	0,000375	0,001405	0,000502	0,000702	0,003625				
200	0,000215	0,000371	0,001379	0,000502	0,000704	0,003830				

Таблиця 4 – Залежність значень констант швидкості 2-го порядку процесу знекиснення у дистильованій воді в залежності від концентрації метабісульфіт-аніонів та іонів заліза (II)





	Константи швидкості реакції відновлення О2 2-го порядку									
	$C(S_2O_5^{-2}), m_2/\partial m^3$									
τ, c	<i>С(Fe²⁺), мг/дм</i> ³									
		200		300						
	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5				
10	0,001056	0,001242	0,001769	0,005091	0,007473	0,015336				
20	0,001030	0,001227	0,001858	0,005938	0,009259	0,023099				
30	0,001021	0,001215	0,001982	0,007027	0,011700	0,036102				
40	0,001011	0,001212	0,002094	0,008289	0,015009	0,058712				
50	0,001010	0,001207	0,002219	0,009873	0,019442	0,196970				
60	0,001006	0,001212	0,002362	0,011843	0,025253	0,330808				
70	0,001010	0,001205	0,002582	0,014256	0,033550					
80	0,001006	0,001208	0,002668	0,017337	0,044402					
90	0,001007	0,001203	0,002852	0,020992	0,060045					
100	0,001004	0,001202	0,003030	0,026263	0,081818					
110	0,001002	0,001205	0,003237	0,032293	0,089532					
120	0,001002	0,001203	0,003472	0,040404						
130	0,001001	0,001201	0,003703	0,053780						
140	0,001006	0,001200	0,003984	0,063853						
150	0,001004	0,001205	0,004239	0,073064						
160	0,001000	0,001201	0,004535	0,103220						
170	0,001000	0,001202	0,004876	0,116756						
180	0,001004	0,001201	0,005263	0,138047						
190	0,001005	0,001204	0,005621	0,174641						
200	0,001000	0,001203	0,006091	0,249242						

Таблиця 5 – Залежність значень констант швидкості 2-го порядку процесу знекиснення у дистильованій воді в залежності від концентрації метабісульфіт-аніонів та іонів заліза (II)





97

У випадку, коли концентрація сульфіту дорівнює 100 мг/дм³, а концентрація заліза 0,5 мг/дм³ (рис. 7, крива 4) та рис. 8 (криві 3, 4, 5, 6) процеси відновлення заліза описуються рівняннями 1-го порядку. Обумовлено це тим, що концентрація сульфіту і заліза перевищують лімітуючи значення протягом всього експерименту. Тому сумарно швидкість процесу зв'язування кисню залежить лише від концентрації кисню і описується рівняннями 1-го порядку. Це підтверджується стабільними значеннями констант швидкості першого порядку приведеними в табл. 6, 7.

	Константи швидкості реакції відновлення O ₂ 1-го порядку									
τ, c	С(S ₂ O ₅ ²⁻), мг/дм ³									
	<i>С(Fe²⁺), мг/дм</i> ³									
1		50		100						
	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5				
10	0,001527	0,002921	0,015012	0,003547	0,004811	0,009032				
20	0,001695	0,002885	0,013186	0,003369	0,004599	0,009025				
30	0,001551	0,002790	0,011961	0,003233	0,004422	0,008989				
40	0,001523	0,002718	0,010886	0,003187	0,004287	0,009025				
50	0,001510	0,002653	0,010066	0,003108	0,004199	0,008992				
60	0,001478	0,002590	0,009422	0,003069	0,004135	0,008940				
70	0,001457	0,002553	0,008819	0,003000	0,004023	0,009021				
80	0,001444	0,002485	0,008328	0,002956	0,003955	0,009010				
90	0,001417	0,002437	0,007871	0,002908	0,003891	0,008985				
100	0,001396	0,002384	0,007492	0,002877	0,003830	0,009013				
110	0,001381	0,002326	0,007168	0,002838	0,003748	0,009009				
120	0,001369	0,002280	0,006853	0,002794	0,003688	0,009005				
130	0,001347	0,002244	0,006568	0,002760	0,003625	0,008994				
140	0,001328	0,002201	0,006332	0,002736	0,003577	0,009008				
150	0,001313	0,002165	0,006109	0,002688	0,003524	0,009004				
160	0,001301	0,002122	0,005895	0,002663	0,003467	0,009015				
170	0,001290	0,002098	0,005687	0,002631	0,003420	0,008996				
180	0,001271	0,002054	0,005505	0,002604	0,003367	0,008984				
190	0,001265	0,002027	0,005346	0,002570	0,003323	0,009016				
200	0,001250	0,001993	0,005185	0,002542	0,003287	0,009004				

Таблиця 6 – Залежність значень констант швидкості 1-го порядку процесу знекиснення у дистильованій воді в залежності від концентрації метабісульфіт-аніонів та іонів заліза (II)





	Константи швидкості реакції відновлення О ₂ 1-го порядку									
	<i>C(S2O5²⁻), мг/дм</i> ³									
τ, c	<i>С(Fe²⁺), мг/дм</i> ³									
		200		300						
	0,1	0,2	0,5	0,1	0,2	0,5				
10	0,006737	0,007878	0,011042	0,028970	0,040093	0,069923				
20	0,006374	0,007506	0,010968	0,028937	0,039925	0,069924				
30	0,006138	0,007187	0,011034	0,029061	0,039965	0,069926				
40	0,005912	0,006941	0,011004	0,028988	0,040047	0,070084				
50	0,005754	0,006705	0,010989	0,028976	0,040072	0,070793				
60	0,005588	0,006532	0,011006	0,028977	0,039965	0,07138				
70	0,005471	0,006322	0,011216	0,028948	0,040048					
80	0,005327	0,006166	0,010989	0,028973	0,039955					
90	0,005209	0,005989	0,011011	0,028894	0,040021					
100	0,005083	0,005842	0,010986	0,029087	0,040073					
110	0,004971	0,005715	0,010991	0,029058	0,038088					
120	0,004868	0,005577	0,011015	0,029138						
130	0,004770	0,005449	0,010997	0,029640						
140	0,004696	0,005329	0,011025	0,029245						
150	0,004601	0,005234	0,010987	0,028633						
160	0,004505	0,005118	0,010975	0,029378						
170	0,004426	0,005023	0,010984	0,028722						
180	0,004362	0,004925	0,011008	0,028366						
190	0,004292	0,004843	0,010976	0,028388						
200	0,004216	0,004755	0,011009	0,028995						

Таблиця 7 – Залежність значень констант швидкості 1-го порядку процесу знекиснення у дистильованій воді в залежності від концентрації метабісульфіт-аніонів та іонів заліза (II)



Рис. 8 – Інтегральні криві 1-го порядку відновлення кисню метабісульфітом натрію при концентрації S2O5²⁻ 200 (*1; 2; 3*) та 300 (*4; 5; 6*) мг/дм³ та концентрації Fe²⁺ 0,1 (*1; 4*), 0,2 (*2; 5*) та 0,5 (*3; 6*) мг/дм³

99

Висновки. Показано, що за низьких концентрацій метабісульфіту натрію у воді (~ 50 мг/дм³ по $S_2O_5^{2-}$) при концентрації заліза (II) 0,1–0,5 мг/дм³ швидкість процесу зв'язування кисню описується рівняннями 3-го порядку, так як процес лімітується концентраціями всіх трьох компонентів. Визначено залежність швидкості зв'язування кисню від концентрації сульфіту та заліза при початковій концентрації кисню 6,6 мг/дм³. Встановлено, що у даному випадку при концентрації сульфіту 100 мг/дм³ швидкість процесу визначається рівняннями 2-го порядку при концентрації Fe^{2+} 0,1 та 0,2 мг/дм³. Показано, що при концентрації сульфіту 200 мг/дм³, Fe^{2+} 0,5 мг/дм³ та концентрації сульфіту 300 мг/дм³, Fe^{2+} 0,1–0,5 мг/дм³ швидкість окислення сульфіту лімітується лише концентрацією кисню, а процес описується рівняннями 1-го порядку.

Перспективи подальших досліджень. В подальшому планується вивчення кінетики зв'язування кисню у воді сульфітом натрію в залежності від pH середовища та температури.

Список використаної літератури

- 1. Шаблій Т. О., Гомеля М. Д. Ресурсозберігаючі технології водокористування в енергетиці і промисловості // Екологічна безпека, 2009. № 3(7). С. 17–22.
- 2. Гомеля М. Д., Шаблій Т. О., Тищенко Т. С. Зниження корозійної агресивності води при її пом'якшенні // Наукові вісті НТУУ «КПІ», 1999. № 1. С. 156–160.
- 3. Cervova J., Hagarova M., Lackova P. Corrosive protection of metal materials in cooling water // American Journal of Materials Science and Application, 2014. № 1. P. 6–10.
- 4. Bernstein H.-F. Water degassing in the networks of hot water supply = Entgasur und Wasserbehandlung in Fernwärmesystement // Euroheat and power, 2008. Vol. 37, № 6. P. 50–55.
- 5. Михайлов І. Д. Дегазація води в системах тепло- і водопостачання // Аква-Мад. 2008. № 5. С. 18–19.
- Karimi A., Mahdizadeh F., Salari D., Niaei A. Bio-deoxygenation of water using glucose oxidase immobilized in mesoporous MnO₂ // Desalination, 2011. Vol. 275, № 1 – 3. P. 148 – 153.
- 7. Поржезінський Ю. Г., Осадчий М. М. Дослідження процесу хімічної деаерації води на основі редокситів // Наукові праці НУХТ, 2009. № 28. С. 88–89.
- 8. McNulty P. D. System and method of water treatment : Pat. 2003/0205136 USA, 2003. 12 p.
- 9. Istre K. M., Payne D. C. Boiler feed water deaerator method and apparatus : Pat. 2006/0118064 USA, 2006. 7 p.
- 10. Поржезінський Ю. Г., Рибалка С. І. Нові технологічні рішення в хімічній дегазації води // Наукові праці НУХТ, 2009. № 32. С. 5–6.
- 11. Andries V., Couturier D. Reduction of dissolved oxygen in water: hydrazine and its organic substitutes // Materials Performance, 2000. Vol. 39, № 7. P. 58–61.
- 12. DeSilva S. G., Hearp C. W. Process for removing dissolved oxygen from water using hydrazine : Pat. 4574071 USA, 1986. Mar. 4. 4 p.
- Поржезінський Ю. Г., Осадчий М. М. Корозійні процеси в теплових мережах та водогрійних котлах і методи боротьби з кисневою корозією // Наукові праці Національного університету харчових технологій, 2012. № 45. С. 70–74.
- 14. Поржезінський Ю. Г., Рибалка С. І. Нові технологічні рішення в хімічній деаерації води // Наукові праці НУХТ, 2010. № 32. С. 19.
- 15. Porzhezinskyi U. Нові технологічні рішення для підготовки води для водогрійних котлів і теплових систем // Наукові праці НУХТ, 2020. № 26(1). С. 91–97.
- Shuryberko M., Homelia M., Shabliy T., Tsveniuk V. Study of the sorption and desorption processes of sulfites on the anionexchange redoxites // Eastern European Journal of Enterprise Technologies, 2017. Vol. 6, Issue 6-90. P. 47–52.
- 17. Гомеля М. Д., Голяка А. В. Визначення ефективності видалення кисню із води від співвідношення концентрацій натрій сульфіту та залізного каталізатора // Вісник НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, 2023. № 4. С. 56–68.

= 100 =

Mykola Gomelya, Yuliia Nosachova, Tetiana Shabliy

DEPENDENCE OF THE RATE OF WATER DEOXIDATION ON THE CONCENTRATION OF SODIUM METABISULPHITE IN THE PRESENCE OF IRON IONS

This study explores the kinetics of oxygen removal from water using sodium metabisulfite ($Na_2S_2O_3$) in the presence of iron(II) ions as a catalyst. The research addresses the urgent need for effective and environmentally safe deoxygenation methods, particularly in thermal energy systems where dissolved oxygen causes severe corrosion of metallic surfaces, especially in steam generation processes. Conventional corrosion inhibitors are often ineffective or unsafe for use in such systems. Therefore, deoxygenation remains the most viable approach for preventing oxygeninduced corrosion in industrial water systems.

The paper provides a comprehensive analysis of existing water deoxygenation techniques, including physical methods (thermal, vacuum, barbotage), gas-based methods (air stripping, nitrogen or hydrogen saturation), and chemical methods. Among chemical reagents, hydrazine is recognized as highly effective; however, its high toxicity and handling complexity limit its industrial application. Sodium sulfite and its derivatives offer safer alternatives, though their effectiveness can be limited by slow reaction kinetics and the need for subsequent removal of oxidation by-products such as sodium sulfate.

To enhance the efficiency of sulfite-based deoxygenation, the authors investigate the catalytic role of iron(II) ions in accelerating the oxidation of sodium metabisulfite by dissolved oxygen. The experimental work involves adding controlled concentrations of sodium metabisulfite and iron(II) sulfate to aerated distilled water and measuring the concentration of oxygen over time using a dissolved oxygen meter. Experiments were conducted under static conditions at room temperature, with variations in $Na_2S_2O_5$ concentration (50–300 mg/dm³) and Fe²⁺ concentration (0.1–0.5 mg/dm³).

The results demonstrate a strong dependence of the oxygen removal rate on both the concentration of the reducing agent (sulfite) and the catalyst (iron ions). At low concentrations of both reagents, the oxygen binding process follows third-order reaction kinetics, with the rate depending simultaneously on the concentrations of oxygen, sulfite, and iron. As the concentrations increase, the reaction order decreases, transitioning to second-order and, eventually, first-order kinetics. At higher levels of sulfite (200–300 mg/dm³) and iron (≥ 0.5 mg/dm³), the rate-limiting step becomes the oxygen concentration alone, indicating that excess reductant and catalyst are present throughout the reaction duration.

The authors calculated reaction rate constants for various concentration combinations and confirmed the reaction order using integrated rate equations. The findings highlight the significant catalytic effect of iron(II) on the rate of oxygen removal, even at low concentrations. The study also proposes a reaction mechanism involving the formation of iron hydroxide complexes and their subsequent oxidation–reduction cycles with sulfite and oxygen.

The research contributes to the optimization of chemical deoxygenation processes in water treatment systems, especially for thermal power and heating applications. By understanding the kinetic dependencies and optimizing reagent dosages, industrial operators can achieve faster and more efficient deoxygenation while minimizing reagent consumption and environmental impact. The study emphasizes the potential of sodium metabisulfite as a practical and safer alternative to hydrazine in oxygen removal applications.

Future work will focus on evaluating the influence of pH and temperature on the kinetics of oxygen removal by sodium sulfite and metabisulfite, with the goal of further refining deoxygenation technologies under varying operational conditions.

Keywords: oxygen, corrosion, oxygen depolarization, water deoxygenation, catalyst, water purification, water treatment

References

- 1. Shablii, T.O. and Homelia, M.D., 2009. Resource-saving water use technologies in energy and industry. *Ecological Safety*, (3(7)), pp.17–22.
- 2. Homelia, M.D., Shablii, T.O. and Tyshchenko, T.S., 1999. Reducing the corrosive aggressiveness of water by its softening. *Scientific News of NTUU "KPI"*, (1), pp.156–160.
- 3. Cervova, J., Hagarova, M. and Lackova, P., 2014. Corrosive protection of metal materials in cooling water. *American Journal of Materials Science and Application*, (1), pp.6–10.
- 4. Bernstein, H.F., 2008. Water degassing in the networks of hot water supply. *Euroheat and Power*, 37(6), pp.50–55.
- 5. Mikhailov, I.D., 2008. Degassing of water in heating and water supply systems. Aqua-MAD, (5), pp. 18–19.
- 6. Karimi, A., Mahdizadeh, F., Salari, D. and Niaei, A., 2011. Bio-deoxygenation of water using glucose oxidase immobilized in mesoporous MnO₂. *Desalination*, 275(1–3), pp. 148–153.
- 7. Porzhezinskyi, Y.G. and Osadchyi, M.M., 2009. Study of the chemical deaeration process of water using redoxites. *Scientific Works of NUFT*, (28), pp.88–89.
- 8. McNulty, P.D., 2003. System and method of water treatment. US Patent 2003/0205136, 12 p.
- 9. Istre, K.M. and Payne, D.C., 2006. Boiler feed water deaerator method and apparatus. US Patent 2006/0118064, 7 p.
- 10. Porzhezinskyi, Y.G. and Rybalka, S.I., 2009. New technological solutions in chemical water deaeration. *Scientific Works of NUFT*, (32), pp. 5–6.
- 11. Andries, V. and Couturier, D., 2000. Reduction of dissolved oxygen in water: hydrazine and its organic substitutes. *Materials Performance*, 39(7), pp.58-61.
- 12. DeSilva, S.G. and Hearp, C.W., 1986. Process for removing dissolved oxygen from water using hydrazine. US *Patent* 4574071, 4 p.
- 13. Porzhezinskyi, Y.G. and Osadchyi, M.M., 2012. Corrosion processes in thermal networks and hot-water boilers and methods of combating oxygen corrosion. *Scientific Works of NUFT*, (45), pp.70–74.
- 14. Porzhezinskyi, Y.G. and Rybalka, S.I., 2010. New technological solutions in chemical water deaeration. *Scientific Works of NUFT*, (32), p. 19.
- 15. Porzhezinskyi, U., 2020. New technological solutions for water preparation for hot-water boilers and heating systems. *Scientific Works of NUFT*, 26(1), pp. 91–97.
- Shuryberko, M., Homelia, M., Shablii, T. and Tsveniuk, V., 2017. Study of the sorption and desorption processes of sulfites on the anion-exchange redoxites. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, 6(6-90), pp. 47–52.
- 17. Homelia, M.D. and Holiaka, A.V., 2023. Determining the efficiency of oxygen removal from water depending on the ratio of sodium sulfite and iron catalyst concentrations. *Bulletin of NTUU "Igor Sikorsky KPI". Series: Chemical Engineering, Ecology and Resource Saving*, (4), pp. 56–68.