

УТВЕРЖДАЮ

Директор НИИ ВН

  
В.В. Лопатин  
« 14 » декабря 2008 г.

**Л.Н. Шиян, Л.В. Сериков**

## **ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ  
по курсу «Электроразрядные технологии обработки и разрушения  
материалов» для магистрантов, обучающихся по магистерской программе  
«Техника и физика высоких напряжений» направления 140200  
«Электроэнергетика»

УДК 541.8:541.134(076.5)

ББК 24.5:24.74я73

Ш65

**Шиян Л.Н.**

Ш65 Изучение окислительных процессов в растворах: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Электроразрядные технологии обработки и разрушения материалов» для магистрантов, обучающихся по магистерской программе «Техника и физика высоких напряжений» направления 140200 «Электроэнергетика» / Л.Н. Шиян, Л.В. Сериков. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 12 с.


ISBN 5-98298-318-7

УДК 541.8:541.134(076.5)

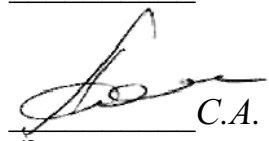
ББК 24.5:24.74я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы  
к изданию методическим семинаром кафедры  
электроизоляционной и кабельной техники ЭЛТИ  
«10» октября 2007 г.

Заведующий кафедрой ТЭВН  
доктор физико-математических наук,  
профессор

  
В.В. Лопатин

Председатель учебно-методической  
комиссии

  
С.А. Лопаткин

*Рецензент*

Директор НИЦ ТПУ «Спектр» г. Томска

*О.Л. Хасанов*

ISBN 5-98298-318-7

© Шиян Л.Н., Сериков Л.В., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2008

## ВВЕДЕНИЕ

В природе вода никогда не встречается в чистом виде. В процессе своего круговорота вода, соприкасаясь с различными горными и осадочными породами и почвами, растворяет то или иное количество содержащихся в них веществ и превращается в раствор сложного состава. Этот сложный водный раствор веществ, встречающийся в естественных условиях, принято называть природной водой [1]. Природные воды – это растворы, содержащие разнообразные минеральные и органические вещества в виде ионов, молекул и взвешенных частиц. В свою очередь природные воды делятся на поверхностные и подземные.

Поверхностные воды (реки, озера) всегда содержат растворенный кислород. Источником обогащения воды  $O_2$  в естественных условиях является, главным образом, атмосфера, кислород которой абсорбируется соприкасающимися с воздухом поверхностными слоями воды. Благодаря растворенному кислороду в воде самопроизвольно протекают окислительно-восстановительные реакции [2].

В подземных водах, окислительно-восстановительные процессы протекают очень медленно. Во-первых, из-за ограниченного доступа атмосферного кислорода и, во-вторых, из-за низкой температуры подземных источников. И лишь при выходе на поверхность, при насыщении кислородом воздуха, происходят существенные изменения химического состава подземных вод, благодаря окислительно-восстановительным реакциям. Так, например, происходит окисление двухвалентного железа и марганца, присутствующих в подземных водах, до нерастворимых соединений, таких как  $Fe(OH)_3$  и  $Mn(OH)_4$  [3].

Для получения воды, пригодной для питьевых целей, применяют специальные технологии. Используемые в настоящее время технологии обработки воды включают стадию окисления примесей с последующей фильтрацией. С помощью процесса окисления растворимые примеси переводят в нерастворимые и фильтрацией удаляют из воды.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

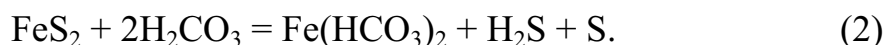
Проблема обеспечения населения качественной питьевой водой в России в последнее время является приоритетной. Особую роль в ее решении играют пресные подземные воды. Причем, тенденция использования пресных вод из подземных источников в хозяйственно-питьевом водоснабжении с каждым годом возрастает. Значительная часть ресурсов подземных вод России, в том числе и Западной Сибири,

представлена водами с высоким содержанием железа, превышающим во много раз нормируемый показатель (ПДК=0,3 мг/л) [4]. Использование воды такого состава в питьевых целях без очистки наносит вред здоровью человека.

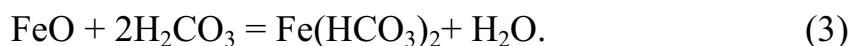
Источником появления железа в подземных водах являются различные горные породы, в которых железо чрезвычайно распространено. Переход железа в раствор может происходить под действием окислителей (кислород) или кислот (угольной, органической). Так, например, при окислении весьма распространенного в породах пирита получается сернокислое железо:



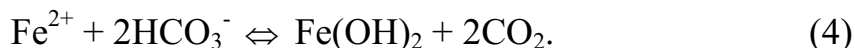
а при действии угольной кислоты углекислая закись железа:



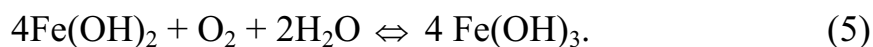
Угольная кислота может переводить в раствор окислы железа:



Закисное железо ( $\text{Fe}^{2+}$ ), присутствует в подземных водах, главным образом, в виде гидрокарбоната железа  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , который устойчив только при содержании больших количеств  $\text{CO}_2$  и отсутствии кислорода. При уменьшении  $\text{CO}_2$  и наличии растворенного кислорода, что, например, бывает при выходе подземных вод на поверхность, железо переходит в малорастворимый гидрат закиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , что схематически можно изобразить уравнением:



Образующийся гидрат закиси железа переходит в гидрат окиси железа, выпадающий в осадок по реакции (5). Эту реакцию используют для удаления железа из подземных вод в процессе аэрации.



Гидрат окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не растворим в воде и может присутствовать в растворе в коллоидном состоянии, которое, по-видимому, и является одной из основных форм существования железа в поверхностных водах.

В поверхностных же водах, в силу указанных причин, количество окисного железа незначительно, и концентрация его обычно выражается в сотых и реже десятых долях мг/л. Закисное железо встречается преимущественно в подземных водах и его содержание может достигать значений до нескольких десятков и даже сотен мг/л [5].

Методы, применяемые в технологиях удаления железа, подразделяются на реагентные и безреагентные. Безреагентные методы заключаются в аэрировании воды, отстаивании с последующим фильтрованием [6]. Аэрирование наиболее часто применяется при обезжелезивании подземных вод, содержащих гидрокарбонат железа  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , который является непрочным соединением и легко гидролизуется в воде по реакции 3.

При реагентных методах производится ввод реагента (окислителя) в воду. Это процессы озонирования, хлорирования, ввод перманганата калия. Из перечисленных окислителей для очистки питьевой воды в последнее время широкое применение получил озон. Традиционно озон применяли только для обеззараживания воды и улучшения органолептических свойств. Однако, благодаря его высокому окислительному потенциалу (2,076 В) озон может взаимодействовать со многими минеральными и органическими веществами, что и используется в технике водоподготовки [7].

Выделяют два основных механизма химических реакций в воде с участием озона. Непосредственное окисление озоном (медленный процесс, имеющий место при низких рН) и радикальный механизм с участием радикалов и активных частиц. Однако, не смотря на образование большого набора различных активных частиц с высокой окислительной способностью, повлиять на эффективность очистки воды эти частицы не могут из-за малого времени жизни и низкой концентрации [8].

При озонировании воды реакция окисления и последующего гидролиза протекает по уравнению:



Эффективность окисления железа при озонировании зависит от дозы озона: чем выше доза озона, тем меньше остаточная концентрация железа в очищенной воде. Во многих случаях даже при небольших дозах озона достигается практически полное удаление железа

Экспериментально установлено [10], что зависимость изменения концентрации железа от времени аэрации и озонирования описывается уравнением первого порядка и имеет вид

$$C = C_0 e^{-k_{\text{эфф}} t}, \quad (7)$$

где  $C_0$  и  $C$  начальная и текущая концентрация ионов  $\text{Fe}(\text{II})$ , моль/л;  $k_{\text{эфф}}$  – эффективная константа скорости,  $\text{с}^{-1}$ ;  $t$  – время окисления, с.

Реально, реакция взаимодействия железа с озоном, не является реакцией первого порядка [9]. Это реакция сложная и протекает в несколько стадий с участием короткоживущих частиц, таких как атомар-

ный кислород, перекись водорода, радикал ОН. Однако, в процессе проведения эксперимента, существенным является тот факт, что реакция протекает при избытке одного компонента, а именно озона. Поэтому, изменением концентрации озона в процессе его взаимодействия с железом, можно пренебречь.

Например, для реакции  $A + B = C$  закон действующих масс запишется в следующем виде:

$$V = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta}.$$

Если концентрация А взята в избытке и его концентрация не меняется в ходе реакции, то можно написать  $k_{\text{эфф}} = k[A]^{\alpha}$ . Эта величина постоянная и называется эффективной константой скорости химической реакции и ее можно использовать для характеристики протекающего процесса окисления  $Fe^{2+}$ .

### **Изучение окислительных процессов в растворах при подготовке питьевой воды**

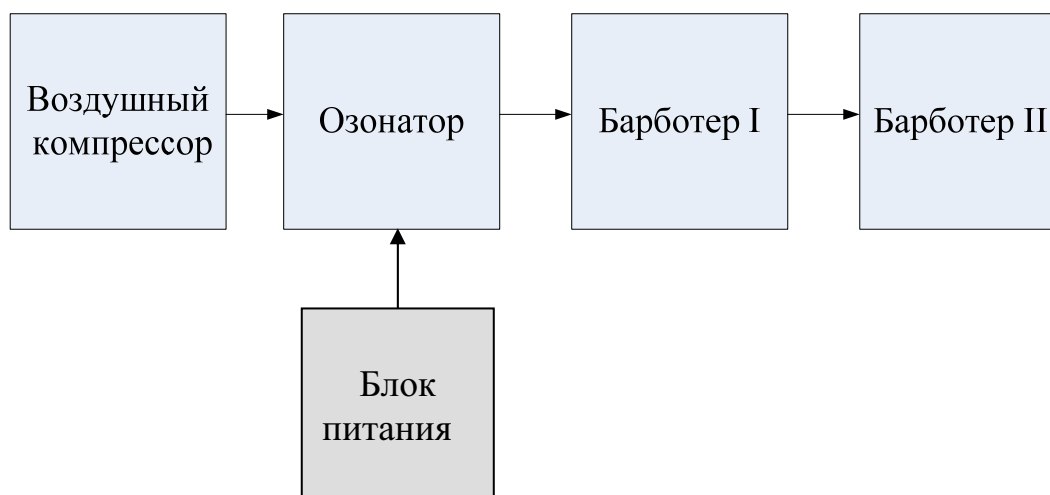
**Целью работы** является определение производительности озонатора и эффективных констант скоростей окисления двухвалентного железа при аэрировании и озонировании водных растворов.

#### **Приборы и принадлежности:**

- а) установка для обработки исходного водного раствора кислородом воздуха и озоном (рис. 1).;
- б) химическая посуда:
  - колба мерная на 25 мл ..... 6 шт.,
  - пипетка мерная на 1 мл с ценой деления 0,01 мл ..... 1 шт.,
  - пипетка мерная на 5 мл с ценой деления 0,05 мл ..... 1 шт.,
  - кюветы для КФК-2 ( $l = 3$  см)..... 2 шт.;
- г) фотоколориметр КФК-2.

#### **Реактивы:**

- 1. Емкость с раствором  $FeSO_4$  в водопроводной воде.
- 2. Емкость с раствором 2,5 % KI в дистиллированной воде.
- 3. Емкость с 0,1 % раствором о-фенантролина.
- 4. Емкость с ацетатным буфером (pH 4.5).
- 5. Емкость с 1 н раствором  $H_2SO_4$ .
- 6. Емкость с 0,005 н раствором тиосульфата натрия.
- 7. Емкость с 0,5 % раствором крахмала.



*Рис. Блок схема установки для обработки воды кислородом воздуха и озоном*

### Работа установки

Воздушный компрессор, питаемый от сети 220 В, озонатор, барботер I и барботер II соединены между собой силиконовыми трубками. При выключенном блоке питания озонатора, установка работает как аэрактор. При включенном блоке питания проводится озонирование раствора. Воздух от компрессора и обогащенный озоном (озоно-воздушная смесь) подаются в барботер I и барботер II через мелкопористые стеклянные распылители. Распылители устанавливаются для более полного растворения поступающих в воду газов. В барботер I заливают исследуемый раствор. Барботер II включен в схему озонирования для контроля и нейтрализации избыточного количества озона, не израсходованного на реакцию в барботере I.

**Внимание!** Включение источника питания озонатора разрешается только в присутствии преподавателя.

## МЕТОДИКИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

### Методика определения концентрации $Fe^{2+}$

Метод основан на реакции о-фенантролина с ионами  $Fe^{2+}$  при pH 4,5 с образованием комплексного соединения, окрашенного в оранжевый цвет.

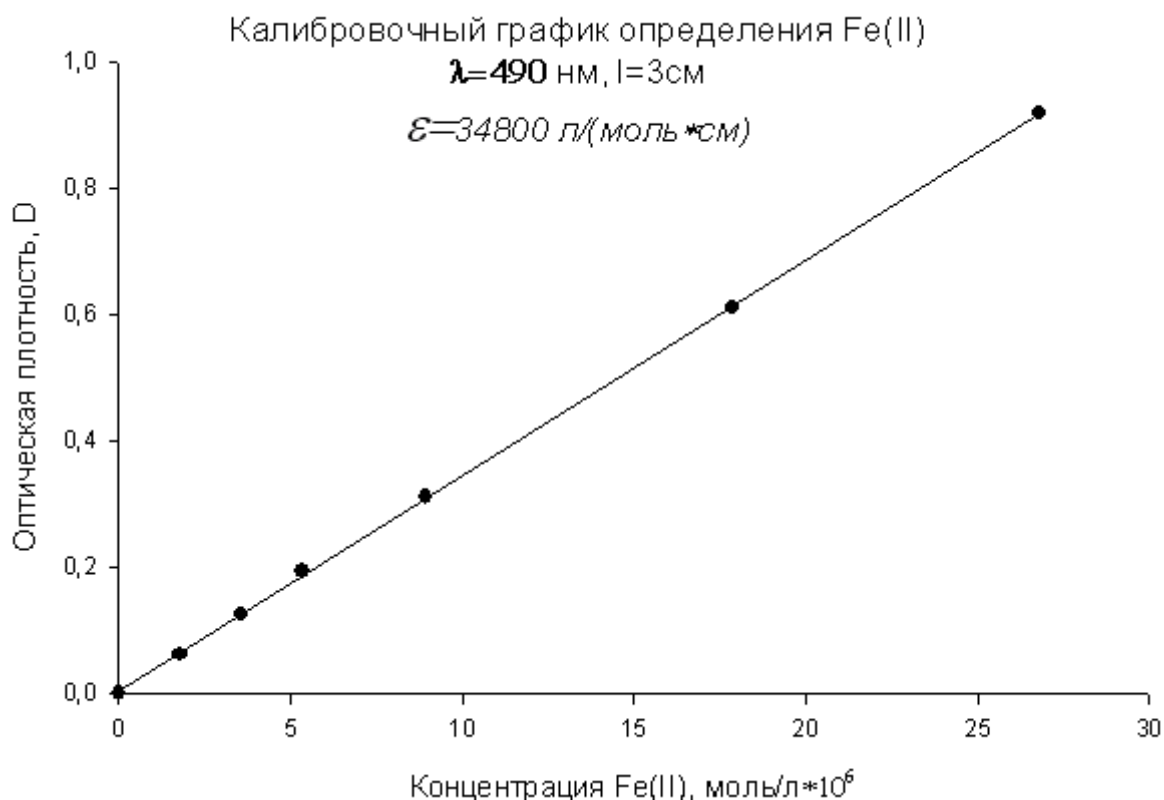
### Проведение анализа

В шесть колбочек на 25 мл вносят по 1 мл ацетатного буферного раствора и по 0,1 мл 0.1% раствора о-фенантролина. Во вторую и последующие колбочки добавляют исследуемый раствор после соответ-

вующего времени аэрирования или озонирования. Раствор первой колбочки используется для холостой пробы. К полученным растворам в каждую колбочку добавляют дистиллированную воду до метки. Растворы выдерживают 20 ÷ 30 минут и колориметрируют при  $\lambda = 490$  нм в кювете длиной  $l = 3$  см. Расчет анализируемой концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  производят, используя калибровочный график и коэффициент экстинкции  $\varepsilon = 34800$  л/моль×см.

Таблица для построения калибровочного графика

Концентрация железа(II), $C \times 10^{-6}$ моль/л	0	1,79	3,57	5,36	8,93	17,86	26,79
Концентрация железа(II), мг/л	0	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	1,5
Оптическая плотность D	0,005	0,07 0,065	0,13 0,13	0,195 0,20	0,31 0,32	0,61 0,62	0,92 0,925
$D_{\text{ср.}} - D_0$	0,0	0,0625	0,125	0,193	0,31	0,61	0,918





## Йодометрическое определение озона

Метод основан на взаимодействии озона с водным раствором йодистого калия (KI) в кислой среде по реакции:



Свободный йод, выделяющийся в результате реакции, определяется титрованием тиосульфатом натрия известной концентрации в присутствии индикатора – крахмала:



Для анализа используется 2,5% раствор йодистого калия, который перед началом титрования подкисляется 1н раствором серной кислоты. Титрование проводится 0,005 н раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора – 0,5% раствора крахмала. Расчет концентрации озона проводится по формуле

$$C_{\text{O}_3} = \frac{(a - b) \times K \times 0,005 \times 24 \times 1000}{V}, \text{ мг/л.} \quad (10)$$

Здесь  $a$  – количество раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование пробы, мл;  $b$  – количество раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование холостой пробы, мл;  $K$  – поправочный коэффициент к нормальности раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (его значение находится на рабочем столе); 0,005 – нормальность раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 24 – содержание озона, соответствующее 1 мл 1 н раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мг; 1000 коэффициент, переводящий мл в л;  $V$  – объем пробы, взятый для определения, мл.

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

### Часть 1 (Определение производительности озонатора)

1. Заполняют барботер I и барботер II раствором **KI**.
2. Включают компрессор и блок питания озонатора.
3. Производят озонирование исследуемого раствора до появления желтой окраски в барботере II.
4. Определяют концентрацию озона в растворе барботера I через каждые 2 минуты озонирования.
5. Заполняют табл. 1.
6. Рассчитывают производительность озонатора в мг растворенного озона в литре в минуту.

Таблица 1

№ п/п	Проба (мл)	K	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ , мл	t, мин	$[\text{O}_3^-]$ , мг/л	Производит.

## Часть 2 (Аэрация)

1. Заливают в ёмкость первого барботёра приготовленный раствор  $\text{FeSO}_4$ .
2. Включают компрессор.
3. Производят аэрирование в течение 30 минут, отбирая через каждые 5 минут пробу объемом 5 мл для анализа.
4. По методике, приведенной выше, проводят анализ аэрированного раствора на содержание  $\text{Fe}^{2+}$ .
5. Заполняют табл. 2 и строят график зависимости концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  от времени аэрации.
6. Проверяют справедливость уравнения (7) и рассчитывают эффективную константу скорости реакции окисления  $\text{Fe}^{2+}$  при аэрировании.

Таблица 2

№ п/п	Исходная $[\text{Fe}^{2+}]$ , мг/л	Время аэрации, (с)	Количество пробы, (мл)	D	$[\text{Fe}^{2+}]$ , мг/л	$k_{\text{эфф}}$

## Часть 3 (Озонирование)

1. Заливают в ёмкость первого барботёра приготовленный раствор  $\text{FeSO}_4$ , а в емкость барботёра 2 – раствор KI , прилагаемый к этой лабораторной работе.
2. Включают компрессор, а затем блок питания озонатора.
3. Производят озонирование в течение 10 минут, отбирая через каждые 2 минуты пробу объемом 5 мл для анализа.
4. По методике, приведенной выше, проводят анализ аэрированного раствора на содержание  $\text{Fe}^{2+}$ .
5. Заполняют табл. 3 и строят график зависимости концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  от времени озонирования.
6. Проверяют справедливость уравнения (7) и рассчитывают эффективную константу скорости реакции окисления  $\text{Fe}^{2+}$  при озонировании.
7. Обсуждают полученные в лабораторной работе результаты и формулируют выводы.

Таблица 3

№ п/п	Исходная $[\text{Fe}^{2+}]$ , мг/л	Время озонирования, (с)	Количество пробы, (мл)	D	$[\text{Fe}^{2+}]$ , мг/л	$k_{\text{эфф}}$

## Контрольные вопросы

1. Как устроена установка для исследования окислительных процессов в растворах?
2. Чему равен коэффициент экстинкции при анализе на Fe(II)?
3. Последовательность операций при включении установки на озонирование.
4. На чем основана методика определения концентрации озона?
5. В каких случаях используется понятие эффективной константы скорости химической реакции?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаров А.Д., Шварцев С.Л. Подземные воды и их использование // Природные ресурсы Томской области. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ие, 1991. – С. 114–136.
2. Назаров А.Д., Шварцев С.Л. Подземные воды и их использование // Природные ресурсы Томской области. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ие, 1991. – С. 114–136.
3. Шварцев С.Л. Основы гидрогеологии. – Новосибирск: Наука, 1982. – Т. 3. – 191 с.
4. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.
5. Штеренберг Л.Е., Калашникова Н.Л., Нактинас Е.М. К методу определения форм железа в природных водах // Литология и полезные ископаемые. – 1976. – № 5. – С. 135–139.
6. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – Киев: Наукова думка, 1983. – 526 с.
7. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.
8. Орлов В.А. Озонирование воды. – М.; Стройиздат, 1984. – 88 с.
9. Самойлович В.И., Гибалов К.В., Козлов В.К. Физическая химия барьерного разряда. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 176 с.
10. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
11. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1974. – 396 с.

Учебное издание

ШИЯН Людмила Николаевна  
СЕРИКОВ Леонид Вениаминович

## ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ

Методические указания к выполнению лабораторных работ  
по курсу «Электроразрядные технологии обработки и разрушения  
материалов» для магистрантов, обучающихся по магистерской программе  
«Техника и физика высоких напряжений» направления 140200  
«Электроэнергетика»

Научный редактор  
профессор

*Г.Г. Савельев*

Верстка  
Дизайн обложки


*В.П. Аршинова  
О.Ю. Аршинова  
О.А. Дмитриев*

Подписано к печати 17.11.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 0,7. Уч.-изд. л. 0,63.  
Заказ 898. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.