

diluted solutions. *Separation Science and Technology*, 2013, vol. 48, no. 14, pp. 2140-2149.

8. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Volkovich Yu.M., Trachevskii V.V., Palchik A.V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. Morphology and functional properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, vol. 198, pp. 55-62.

9. Caminiti R. Nickel and cadmium phosphates in aqueous solution. Cation-anion complex formation and phosphate-H₂O interactions. *Journal of Chemical Physics*, 1982, vol. 77, pp. 5682-5687.

10. Kubicki J.D., Halada G.P., Jha P., Phillips B.L. Quantum mechanical calculation of aqueous uranium complexes: carbonate, phosphate, organic and biomolecular species. *Chemistry Central Journal*, 2010, vol. 3, no. 10, pp. 1-29.

11. Helfferich F., *Ion exchange*. Dover, New York, 1995. 836 p.

12. Babak M.I., Koshik Yu.I., Avdeev O.K., Bezrodnyi S.A., Savel'ev Yu.Ya., *Dobycha i pererabotka uranovykh rud v Ukraine* [Mining and processing of uranium ore in Ukraine]. ADEF-Ukraine, Kiev, 2001. 237 p. (in Russian).

13. Gapel G., *Speciation of actinides*. In: Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. Eds.: Cormelis R. Caruso J.A., Crews H., Heumann K.G. Wiley, Chichester, 2005, pp. 509-563.

14. Markov V.K., Vernyi E.A., Vinogradov A.V., Elison S.V., *Uran. Metody ego opredeleniya* [Uranium. Identification methods]. Atomizdat, Moscow, 1964. 503 p. (in Russian).

15. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A., *Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena* [The equilibrium and kinetics of ion exchange]. Khimiya, Leningrad, 1970. 336 p. (in Russian).

УДК 66.011:628.512

Р.В. Смотраев ^а, Е.А. Манидина ^б

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ ОКСИДА СЕРЫ(IV) РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА(II) И ЖЕЛЕЗА(III)

^а ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск
^б Запорожская государственная инженерная академия

Изучена кинетика процесса абсорбции оксида серы(IV) растворами солей железа(II) и железа (III). Установлено, что процесс абсорбции оксида серы(IV) растворами солей железа(II) и железа (III) протекает в диффузионной области в две стадии: первая стадия протекает по механизму абсорбции, сопровождаемой быстрой необратимой реакцией в жидкой фазе; вторая стадия – по механизму абсорбции, сопровождаемой обратимой реакцией в жидкой фазе. Определены основные кинетические характеристики процесса: константы скорости абсорбции для обеих стадий; кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители, равные для соответствующих стадий: $E_1=14,26$ кДж/моль, $K_{01}=0,05$ с⁻¹ и $E_2=9,01$ кДж/моль, $K_{02}=0,01$ с⁻¹. Температурный коэффициент скорости абсорбции находится в пределах 1,04–1,30. Значения констант скорости абсорбции на первой стадии абсорбции в 1,2–1,7 раз больше констант скорости абсорбции на второй стадии абсорбции. Установлено, что скорость абсорбции оксида серы(IV) растворами солей железа(II) и (III) существенно зависит от режима барботирования. При этом целесообразно вести процесс абсорбции в диапазоне $Re_y=50-100$, т.к. при меньшем значении критерия Рейнольдса кажущаяся константа скорости абсорбции существенно уменьшается, а при больших значениях наблюдается значительный брызгоунос. Получено уравнение зависимости константы скорости абсорбции оксида серы(IV) растворами солей железа(II) и железа(III) от температуры и режима движения газовой фазы.

Ключевые слова: оксид серы(IV), соли железа(II) и железа(III), абсорбция, окисление, кинетика.

Введение

Анализ методов очистки различных газов от оксида серы(IV) показал, что до настоящего времени не разработаны экономически выгодные методы десульфурации газов с низким содержанием оксида серы(IV). Наиболее эффектив-

ными являются абсорбционные методы с одно-временным жидкофазным окислением оксида серы(IV) кислородом воздуха в присутствии соединений переходных металлов. Процесс жидкофазного окисления оксида серы(IV) широко исследуется в области экологии для прогнози-

рования окисления оксида серы(IV) в естественных условиях [1–4], а, также, для очистки отходящих промышленных газов от оксида серы(IV) [5–10]. Окисление оксида серы(IV) в промышленных газах позволяет ускорить процесс его поглощения водными растворами солей переходных металлов и увеличить сорбционную емкость поглотителя.

В работах [1–4,7,10] был исследован процесс окисления оксида серы(IV) в водных растворах солей железа(II) и (III), марганца(II), хрома(III), ванадия(V) в диапазоне рН=3,5–6,0. По уменьшению каталитической активности металлы можно расположить в ряд Fe(II)/(III)–Mn(II)–Cr(III)–V(V) (в исследуемом диапазоне рН). Установлено, что скорость окисления оксида серы(IV) в растворе солей железа(II) и (III) возрастает при увеличении рН раствора и начальной концентрации солей железа в растворе [1–3]. Так, в диапазоне рН=3,5–5,0 увеличение концентрации ионов железа с $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³ приводит к возрастанию скорости реакции в 17–20 раз. В тоже время, влияние параметров поглощения (температуры и гидродинамического режима) на скорость процесса поглощения недостаточно изучено.

Целью данной работы является определение основных кинетических характеристик процесса абсорбции оксида серы(IV) растворами солей железа(II) и (III), исследование влияния гидродинамического режима на скорость процесса абсорбции.

Методики исследования

В качестве исходных реагентов использовали электрохимически обработанные растворы хлорида натрия, содержащие соединения железа(II) и (III), газоздушную смесь с оксидом серы(IV) [11,12]. Электрохимически обработанные растворы хлорида натрия (ЭХР) получали в бездиафрагменном электролизёре с железными электродами при следующих условиях: напряжение на электродах (12–24) В, сила

тока (0,5–2,5) А, исходная концентрация хлорида натрия 0,01–0,10 г/л, хлорид натрия, марки «х.ч.». Суммарная начальная концентрация ионов железа(II) и (III) в растворе 18 г/м³ (концентрация ионов железа(II) 14,9–14,0 г/м³, ионов железа(III) 3,1–4,0 г/м³). Оксид серы(IV) получали разложением сульфита натрия концентрированной серной кислотой. Начальная концентрация оксида серы(IV) в воздухе 0,20–4,01 г/м³. Поглощение оксида серы(IV) проводили в аспираторе с пористой перегородкой при барботаже газоздушной смеси через ЭХР. Расход газоздушной смеси 0,2–2,0 л/мин, температура газоздушной смеси 22–80°С.

Концентрацию железа в растворе определяли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой [13]. Концентрацию оксида серы(IV) в газовой смеси и в растворах определяли турбодиметрическим методом с гликолевым реагентом. Для анализов использовали электрофотоколориметр КФК-03.

Результаты исследования и их обсуждение

Для определения кинетических характеристик процесса абсорбции были получены зависимости концентрации абсорбируемого оксида серы(IV) в ЭХР от времени для разных начальных концентраций оксида серы(IV) (0,2–4,0 г/м³) и при разных температурах (22–80°С) (на рис. 1 приведены примеры зависимостей для температуры 22 и 80°С). Повышение концентрации оксида серы(IV) в газе и температуры процесса в исследуемом диапазоне приводит к увеличению количества поглощённого оксида серы(IV). Максимально возможное количество поглощённого оксида серы(IV) наблюдается при начальной концентрации оксида серы(IV) в газе 4,0 г/м³ и температуре 80°С. Увеличение поглотительной емкости раствора при повышении температуры свидетельствует о протекании химических реакций в реакционном объеме.

Кинетические кривые имеют S-образную форму, индукционный период поглощения ок-

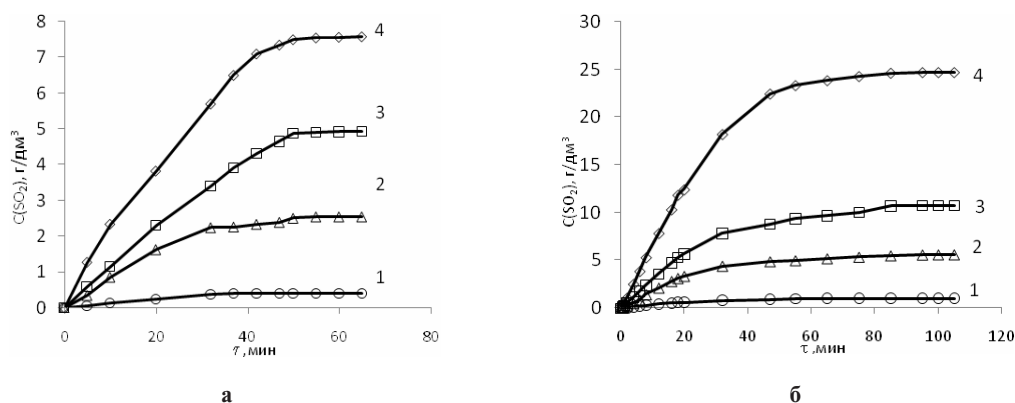


Рис. 1. Кинетические кривые процесса абсорбции оксида серы(IV) ЭХР при разных температурах, °С: а) 22; б) 80: начальные концентрации оксида серы (IV) в воздухе, г/м³: 1 – 0,20; 2 – 1,10; 3 – 1,80; 4 – 4,00

сида серы(IV) хорошо виден в начальный момент времени от 0 до 10 минут. Это же подтверждают кривые на графике зависимости скорости реакции от времени (пример такого графика для температуры 41,5°C приведен на рис. 2), имеющие четкий максимум через 8–10 минут после начала процесса поглощения.

Полученные данные свидетельствуют о протекании процесса по одному из следующих механизмов:

- 1) абсорбция с протеканием двух последовательных реакций с близкими константами скорости;
- 2) абсорбция с протеканием нескольких сопряженных реакций;
- 3) абсорбция с протеканием автокаталитической реакции.

Для рассматриваемых условий ведения эксперимента (концентрация ионов железа в реакционной среде приблизительно на 3 порядка меньше, чем конечная концентрация поглощенного оксида серы(IV)) реализация процесса по 1-му или 2-му механизму маловероятна. Вероятнее протекание автокаталитического процесса в начале процесса абсорбции оксида серы(IV) ЭХР за счет образования катализатора окисления оксида серы(IV) с дальнейшим постепенным его уменьшением за счет изменения условий протекания реакции.

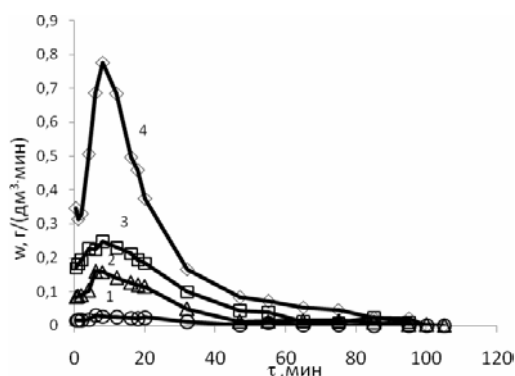


Рис. 2. Зависимость скорости абсорбции оксида серы(IV) ЭХР от продолжительности абсорбции при разных начальных концентрациях оксида серы(IV) в воздухе, г/м³: 1 – 0,20; 2 – 1,08; 3 – 1,88; 4 – 4,01. С(Fe)=18,0 г/м³; t=41,5°C

Кажущиеся константы скорости абсорбции оксида серы(IV) ЭХР

t, °C	I область		II область				
	$k_{пр}, c^{-1}$	γ	$k_{пр}+k_{обр}$	k_p	$k_{пр}, c^{-1}$	$\gamma_{пр}$	$k_{обр}, c^{-1}$
22,0	$2,113 \cdot 10^{-4}$	1,18	$8,50 \cdot 10^{-4}$	0,252	$1,709 \cdot 10^{-4}$	1,16	$6,791 \cdot 10^{-4}$
44,5	$2,931 \cdot 10^{-4}$	1,30	$8,75 \cdot 10^{-4}$	0,352	$2,279 \cdot 10^{-4}$	1,04	$6,471 \cdot 10^{-4}$
52,5	$3,892 \cdot 10^{-4}$	1,13	$8,75 \cdot 10^{-4}$	0,375	$2,388 \cdot 10^{-4}$	1,10	$6,362 \cdot 10^{-4}$
65,0	$4,528 \cdot 10^{-4}$	1,10	$8,50 \cdot 10^{-4}$	0,466	$2,703 \cdot 10^{-4}$	1,13	$5,797 \cdot 10^{-4}$
75,0	$4,985 \cdot 10^{-4}$	1,20	$8,25 \cdot 10^{-4}$	0,586	$3,047 \cdot 10^{-4}$	1,10	$5,203 \cdot 10^{-4}$
80,0	$5,471 \cdot 10^{-4}$	1,18	$8,50 \cdot 10^{-4}$	0,602	$3,193 \cdot 10^{-4}$	1,16	$5,107 \cdot 10^{-4}$

Обработка экспериментальных данных в координатах $\lg \omega - \lg(C)$ позволила установить, что эти зависимости делятся на две области, характеризующие две стадии протекания процесса абсорбции оксида серы(IV), описываемые разными константами скорости абсорбции. Для всего исследуемого диапазона концентраций через 32–37 мин после начала абсорбции наблюдается уменьшение констант скорости во времени. При этом константы скорости абсорбции уменьшаются в 5–10 раз в конце процесса поглощения. Это говорит об изменении механизма процесса: первая стадия протекает по механизму абсорбции, сопровождаемой быстрой необратимой реакцией в жидкой фазе; вторая стадия – по механизму абсорбции, сопровождаемой обратимой реакцией в жидкой фазе. Поэтому обработку кинетических кривых процесса абсорбции второй стадии проводили в координатах $\ln(\bar{C}-x)-t$, где \bar{C} – равновесная концентрация оксида серы(IV) в растворе; x – количество поглощенного оксида серы(IV).

При обработке полученных данных были рассчитаны константы скорости абсорбции для обеих стадий протекания процесса (таблица). Для расчета констант абсорбции для второй стадии процесса абсорбции были определены константы равновесия процесса абсорбции для второй стадии протекания процесса по описанной ранее методике [12]. Результаты приведены в таблице. Кажущиеся константы абсорбции для обеих стадий процесса абсорбции растут при увеличении температуры. При этом значения кажущихся констант абсорбции на первой стадии абсорбции в 1,2–1,7 раз больше кажущихся констант скорости абсорбции на второй стадии абсорбции. Температурный коэффициент скорости абсорбции находится в пределах 1,04–1,30, что свидетельствует о том, что процесс абсорбции протекает в диффузионной области.

На основании полученных данных были построены зависимости констант скорости процесса от температуры в Аррениусовских координатах, что позволило определить кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители процесса двух стадий поглощения оксида серы(IV) электрохимически обработан-

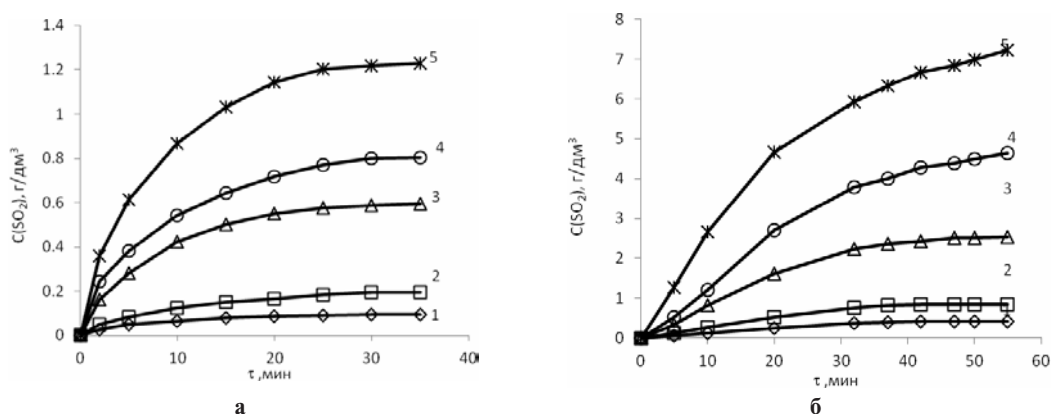


Рис. 3. Кинетические кривые процесса абсорбции оксида серы(IV) водой (а) и ЭХР (б) при расходе газа 1,0 л/мин: $t=22^{\circ}\text{C}$; $(\text{Fe})=18,0 \text{ г/м}^3$; начальные концентрации оксида серы(IV) в воздухе, г/м^3 : 1 – 0,20; 2 – 0,40; 3 – 1,10; 4 – 1,80; 5 – 4,00

ным раствором, которые соответственно равны: $E_1=14,26 \text{ кДж/моль}$, $K_{01}=0,05 \text{ с}^{-1}$; $E_2=9,01 \text{ кДж/моль}$, $K_{01}=0,01 \text{ с}^{-1}$.

Значения кажущейся энергии активации характерны для диффузионной области гетерогенного процесса. Полученные характеристики подтверждают предположение о протекании каталитической реакции, за счет чего происходит смена лимитирующей стадии процесса абсорбции оксида серы(IV) – реакции гидролиза оксида серы(IV) (кинетическая область процесса) [12] на процесс массопередачи оксида серы(IV) при абсорбции.

При протекании поглощения газов в диффузионной области на скорость абсорбции влияет гидродинамический режим процесса поглощения, т.е. скорость газовой фазы и плотность орошения жидкой фазой. В условиях проведения эксперимента влиянием движения жидкой фазы можно пренебречь, т.к. поглощение проводится при стационарном объеме жидкой фазы. Влияние скорости газовой фазы сводится к переходу от одного гидродинамического режима барботажного к другому: пузырьковый, пенный и струйный (или инъекционный). Наиболее интенсивный массообмен наблюдается в пенном режиме, когда газ и жидкость контактируют на поверхности пузырьков и струй газа, а также на поверхности капель жидкости, которые в большом количестве образуются над барботажным слоем при выходе пузырьков газа из барботажного слоя и разрушении их оболочек. Поэтому дальнейшие исследования процесса поглощения оксида серы(IV) были проведены при разной скорости газовой фазы – разным режиме барботирования.

Влияние скорости газовой фазы на процесс абсорбции оксида серы(IV) ЭХР и водой изучали при следующих условиях: начальная концентрация оксида серы(IV) в воздухе 0,2–4,0 г/м^3 ; температура 22°C ; расход газовой смеси 0,2–

2,0 л/мин; концентрация ионов железа в ЭХР $18,0 \text{ г/м}^3$.

На рис. 3 представлены примеры зависимости концентрации оксида серы(IV) в воде и в ЭХР от времени поглощения при расходе воздуха 1,0 л/мин. Аналогичные данные были получены для расхода газовой смеси 0,2; 0,5; 1,0; и 2,0 л/мин, и обработаны по описанной выше методике: кинетические кривые процесса абсорбции оксида серы(IV) водой в координатах $\ln(\bar{C}-x)-t$; кинетические кривые процесса абсорбции оксида серы(IV) ЭХР обрабатывались только для первой стадии абсорбции в координатах $\lg w-\lg(C)$, т.к. ведение процесса абсорбции во второй области нецелесообразно из-за малой скорости абсорбции и низкой сорбционной емкости.

На рис. 4 представлены зависимости константы скорости процесса абсорбции оксида серы(IV) водой и ЭХР от критерия Рейнольдса. Константы скорости абсорбции оксида серы(IV) водой незначительно зависят от режима барботирования (в исследуемом диапазоне), что связано с кинетической областью протекания процесса. Напротив, скорость абсорбции оксида серы(IV) ЭХР существенно зависит от режима барботирования, а зависимость констант скорости абсорбции оксида серы(IV) ЭХР описывается логарифмической аппроксимирующей функцией:

$$k_{\text{пр}}=3 \cdot 10^{-5} \ln(\text{Re}_v)+7 \cdot 10^{-5}. \quad (1)$$

При этом целесообразно вести процесс абсорбции в диапазоне $\text{Re}_v=50-100$, т.к. при меньшем значении критерия Рейнольдса константы скорости абсорбции существенно уменьшаются, а при больших значениях наблюдается значительный брызгоунос.

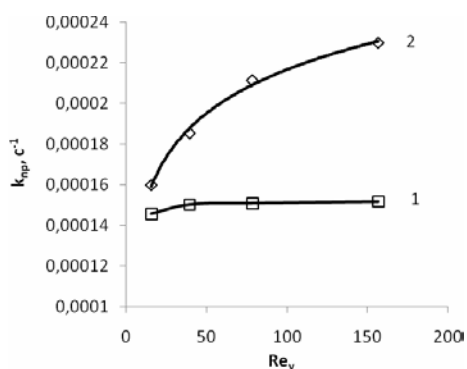


Рис. 4. Зависимость констант скорости абсорбции оксида серы(IV) водой (1) и ЭХР (2) от критерия Рейнольдса: $t=22^{\circ}\text{C}$; $C(\text{Fe})=18,0 \text{ г/м}^3$

Известно, что коэффициенты массоотдачи в газовой фазе (а, следовательно, и коэффициент скорости абсорбции) зависит не только от скорости газовой фазы, но и прямопропорционален высоте газожидкостного барботажного слоя (пены) [14]. Поэтому целесообразно определить зависимость $k_{пр}$ от двух параметров гидродинамического режима: критерия Рейнольдса и высоты пены. На рис. 5 представлена зависимость $k_{пр}=f(\text{Re}_\gamma \cdot h)$.

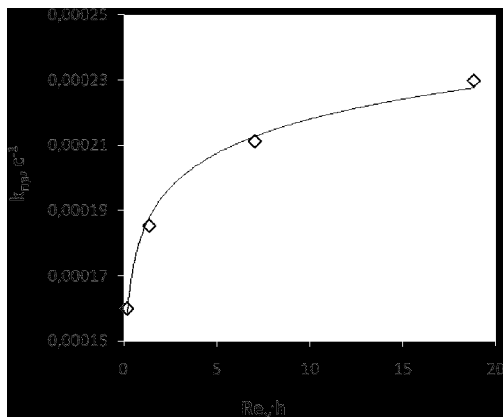


Рис. 5. Зависимость кажущихся констант скорости процесса поглощения оксида серы(IV) ЭХР от произведения критерия Рейнольдса и высоты пены: $t=22^{\circ}\text{C}$; $C(\text{Fe})=18,0 \text{ г/м}^3$

Зависимость кажущейся константы скорости абсорбции оксида серы(IV) ЭХР также описывается логарифмической аппроксимирующей функцией:

$$k_{пр} = 1,51 \cdot 10^{-5} \ln(\text{Re}_\gamma \cdot h_n) + 1,83 \cdot 10^{-4} \quad (2)$$

Высота пены при барботаже зависит не только от скорости газовой фазы, но и от температуры процесса, поэтому были получены за-

висимости высоты пены от температуры процесса поглощения для разного расхода газовой фазы (рис. 6).

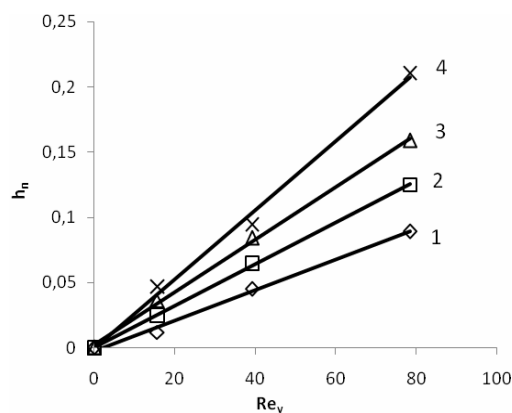


Рис. 6. Зависимость высоты пены ЭХР от режима движения газовой фазы: $C(\text{Fe})=18,0 \text{ г/м}^3$: 1 – 22°C ; 2 – 40°C ; 3 – 52°C ; 4 – 75°C

Тогда зависимость константы скорости абсорбции оксида серы(IV) ЭХР описывается уравнением:

$$k_{пр} = 3,02 \cdot 10^{-5} \ln(\text{Re}_\gamma) + 1,51 \cdot 10^{-5} \ln(2,85 \cdot 10^{-5} \cdot t + 5,1 \cdot 10^{-4}) + 1,83 \cdot 10^{-4} \quad (3)$$

С учетом среднего температурного коэффициента для первой стадии поглощения получим:

$$k_{пр} = (3,02 \cdot 10^{-5} \ln(\text{Re}_\gamma) + 1,55 \cdot 10^{-5} \ln(2,85 \cdot 10^{-5} \cdot t + 5,1 \cdot 10^{-4}) + 1,83 \cdot 10^{-4}) \cdot 1,18^{(t-22)/10} \quad (4)$$

Полученное уравнение позволяет определить константу скорости абсорбции оксида серы(IV) ЭХР для следующих условий: температура $22-80^{\circ}\text{C}$; $\text{Re}_\gamma=16-157$; $C(\text{Fe})=18,0 \text{ г/м}^3$; $C_n(\text{SO}_2)=0,2-4,01 \text{ г/м}^3$.

Таким образом, исследована кинетика процесса поглощения оксида серы(IV) растворами солей железа(II) и (III):

1. Установлено, что процесс поглощения оксида серы(IV) растворами солей железа(II) и (III) протекает в диффузионной области в две стадии: первая стадия протекает по механизму абсорбции, сопровождаемой быстрой необратимой реакцией в жидкой фазе; вторая стадия – по механизму абсорбции, сопровождаемой обратимой реакцией в жидкой фазе.

2. Определены кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители процесса двух стадий поглощения оксида серы(IV) растворами солей железа(II) и (III), которые

соответственно равны: $E_1=14,26$ кДж/моль, $K_{01}=0,05$ с⁻¹; $E_2=9,01$ кДж/моль, $K_{01}=0,01$ с⁻¹.

3. Установлено уравнение зависимости константы скорости абсорбции оксида серы(IV) растворами солей железа(II) и (III) от температуры и режима движения газовой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilkosz I., Smalcerz D. Sulphur (IV) oxidation catalyzed by iron (III) ions under conditions representative for atmospheric waters // *Architecture civil engineering environment*. – 2011. – № 2. – P.115-118

2. Wilkosz I. Effect of Chromium(III) on the Sulphur(IV) Oxidation Catalysed by Manganese(II) under Conditions Representative for Atmospheric Waters // *International Journal of Research in Chemistry and Environment*. – 2015. – Vol.5. – Issue 3(18–23). – P.18-23.

3. Wilkosz I., Mainka A. Mn(II)-catalysed S(IV) oxidation and its inhibition by acetic acid in acidic aqueous solutions // *Journal of Atmospheric Chemistry*. – 2008. – Vol.60. – № 1. – P.1-17.

4. Brandt C., Elding L.I. Short communication role of chromium and vanadium in the atmospheric oxidation of sulfur (IV) // *Atmospheric Environment*. – 1998. – Vol.32. – № 4. – P.797-800.

5. *The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater* / J.P. Beukes, J.J. Pienaar, G. Lachmann, E.W. Giesekke // *Water SA*. – 1999. – Vol.25. – № 3. – P.363-370.

6. Muzadi P., Kotze M. A new development in the oxidative precipitation of Fe and Mn by SO₂/air // *Base Metals Conference 2013*. Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – Johannesburg. – 2013. – P.223-233

7. Zhang W., Muir D., Singh P. Iron (II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media. Part II. // *Effect of copper «Hydro-metallurgy»*. – 2000. – Vol.58. – P.117-125.

8. *Iron-catalyzed oxidation of S(IV) species by oxygen in aqueous solution: influence of pH on the redox cycling of iron* / M. Novic, I. Grgic, P. Poje, V. Hudnik // *Atmospheric Environment*. – 1996. – Vol.30. – № 24. – P.4191-4196.

9. *Oxidation of Sulfur(IV) by Oxygen in Aqueous Solution: Role of Some Metal Ions* / Cláudia R. Martins, Janete J.F. Alves, Neto Clodovil A. Cabral // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 1999. – Vol.10. – № 2. – P.279-290.

10. Grgic I., Bercic G.A. Simple Kinetic Model for Autoxidation of S(IV) Oxides Catalyzed by Iron and/or Manganese Ions // *Journal of Atmospheric Chemistry*. – 2001. – Vol.39. – P.155-170.

11. *Методика фотометричного визначення заліза(III) та заліза(II) з сульфосаліциловою кислотою в стічних водах*: КНД 211. 1.4.040-95. – [Чинний від 01.07.95]. – К.: Мінекобезпека України, 1995. – 12 с.

12. *Пат. 53140 Україна*. Спосіб очищення газів від діоксиду сірки. МПК В01Д 53/32 (2009) / Г.Б. Кожемякін, Р.В. Смотраєв, В.Р. Румянцев, Є.А. Манідіна – № u201003617; заявл. 29.03.2010; опубл. 27.09.2010, бюл.

№ 18. – 2010.

13. Смотраєв Р.В., Манідіна Е.А. Исследование термодинамического равновесия процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2013. – № 2. – С.17-20.

14. *Процеси и аппараты химической технологии*. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты: учебник для вузов / ред. Ю.И. Дытнерский. – М.: Химия, 1995. – 400 с.

Поступила в редакцию 7.04.2016

KINETICS OF ABSORPTION OF SULFUR OXIDE(IV) BY SOLUTIONS OF IRON(II) AND IRON(III) SALTS

R.V. Smotraiev^a, Ye.A. Manidina^b

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine

^b Zaporizhzhya State Engineering Academy, Zaporizhzhya, Ukraine

The absorption kinetics of sulfur oxide(IV) by solutions of iron(II) and iron(III) salts was investigated. It was found that the absorption of sulfur oxide(IV) by solutions of iron(II) and iron(III) salts in the diffusion region proceeds in two stages: the first stage occurs by the absorption mechanism with a rapid irreversible reaction in the liquid phase; the second stage occurs via the absorption mechanism with a reversible reaction in the liquid phase. The main kinetic characteristics of the process were determined: the rate constants of absorption process for both stages; apparent activation energy and pre-exponential factors for each stage as follows: $E_1=14.26$ kJ·mol⁻¹, $K_{01}=0.05$ s⁻¹, $E_2=9.01$ kJ·mol⁻¹, and $K_{02}=0.01$ s⁻¹, respectively. The temperature coefficient of absorption rates is in the range of 1.04 to 1.3. The values of rate constants at the first stage of the absorption process are 1.2 to 1.7 times more than the rate constants on the second stage of the absorption process. The absorption rate of sulfur oxide(IV) by solutions of iron(II) and iron(III) salts significantly depends on the sparging mode. Thus, it is expedient to carry out the absorption process in the Reynolds number range of 50 to 100, because at lower Reynolds numbers the rate constant is significantly reduced, and for higher values there is a significant spray entrainment. The equation of the rate constant dependence for the absorption of sulfur oxide(IV) by solutions of iron(II) and iron(III) salt on the temperature and the gas-phase flow mode was determined.

Keywords: sulfur oxide(IV); salts of iron(II) and iron(III); absorption; oxidation; kinetics.

REFERENCES

1. Wilkosz I., Smalcerz D. Sulphur(IV) oxidation catalyzed by iron(III) ions under conditions representative for atmospheric waters. *Architecture Civil Engineering Environment*, 2011, vol. 2, pp. 115-118.

2. Wilkosz I. Effect of chromium(III) on the sulphur(IV) oxidation catalysed by manganese(II) under conditions representative for atmospheric waters. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 2015, vol. 5, no. 3, pp. 18-23.

3. Wilkosz I., Mainka A. Mn(II)-catalysed S(IV) oxidation and its inhibition by acetic acid in acidic aqueous solutions. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2008, vol. 60, no. 1, pp. 1-17.

4. Brandt C., Elding L.I. Role of chromium and vanadi-

um in the atmospheric oxidation of sulfur (IV). *Atmospheric Environment*, 1998, vol. 32, no. 4, pp. 797-800.

5. Beukes J.P., Pienaar J.J., Lachmann G., Giesekke E.W. The reduction of hexavalent chromium by sulphite in wastewater. *Water SA*, 1999, vol. 25, pp. 363-370.

6. Muzadi P., Kotze M., A new development in the oxidative precipitation of Fe and Mn by SO₂/air. *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Base Metals Conference*, 2013, pp. 223-234.

7. Zhang W. Iron (II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media. Part II. Effect of copper. *Hydrometallurgy*, 2000, vol. 58, pp. 117-125.

8. Novic M., Grgic I., Poje P., Hudnik V. Iron-catalyzed oxidation of S(IV) species by oxygen in aqueous solution: influence of pH on the redox cycling of iron. *Atmospheric Environment*, 1996, vol. 30, no. 24, pp. 4191-4196.

9. Martins C.R., Alves J.J.F., Cabral N.C.A. Oxidation of sulfur(IV) by oxygen in aqueous solution: role of some metal ions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1999, vol. 10, no. 2, pp. 279-290.

10. Grgic I., Bercic G.A. Simple kinetic model for autoxidation of S(IV) oxides catalyzed by iron and/or manganese ions. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2001, vol. 39, pp. 155-170.

11. *Metodyka fotometrychnogo vyznachennja zaliza(III) ta zaliza(II) z sul'fosalitsylovoju kyslotoyu v stichnykh vodakh* [Method of photometric determination of iron(III) and iron(II) with sulfosalicylic acid in wastewater]. Minekobežpeka Ukraїny Publishers, Kyiv, 1995. 12 p. (in Ukrainian).

12. Kozhem'yakin G.B., Smotraiev R.V., Rum'yantsev V.R., Manidina Ye.A., *Sposib ochyshhennja gaziv vid dioksynu sirky* [Method of cleaning gases from sulfur dioxide]. Patent UA, no. 53140, 2010. (in Ukrainian).

13. Smotraiev R.V., Manidina Ye.A. *Issledovanie termodinamicheskogo ravnovesiya protsessa absorptsii dioksida sery elektrokhimicheski obrabotannym poglotitel'nyim rastvorom* [Research on thermodynamic equilibrium of the process of absorption of sulfur dioxide electrochemically treated absorbing solution]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 2, pp. 17-20. (in Russian).

14. Dytner'skii Yu.I., *Protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii. Chast' 2. Massoobmennye protsessy i apparaty* [Processes and devices of chemical technology. Part 2. Mass transfer processes and devices]. Khimiya, Moscow, 1995. 400 p. (in Russian).