

К. И. Мачехина (к.т.н., доц.)

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ВОДЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИОНЫ АММОНИЯ, СОЛИ ЖЕСТКОСТИ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Школа базовой инженерной подготовки
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; e-mail: machekhinaKsu@tpu.ru

K. I. Machekhina

KINETICS OF IRON IONS OXIDATION BY OXYGEN IN WATER CONTAINING AMMONIUM IONS, HARDNESS SALTS AND ORGANIC SUBSTANCES

National Research Tomsk Polytechnic University
30, Prospekt Lenina Str., 634050, Tomsk, Russia; e-mail: machekhinaKsu@tpu.ru

Исследовано влияние ионов аммония в дистиллированной, а также солей жесткости и гумата натрия в подземной воде на процесс окисления ионов железа (II) кислородом воздуха. В дистиллированной воде, содержащей ионы аммония, скорость процесса определяется значением pH. В подземной воде при величине pH в интервале 7.1–7.7 скорость окисления ионов железа (II) определяется температурой. Наличие солей жесткости практически не влияет на процесс окисления ионов железа (II). Присутствие органических веществ в виде гумата натрия увеличивает скорость окисления ионов железа (II), что связано с увеличением pH раствора. По полученным значениям энергии активации можно предположить, что в дистиллированной воде в присутствии ионов аммония лимитирующей стадией служит массообмен между фазами, а в воде в присутствии солей жесткости или органических веществ – химическая реакция.

Ключевые слова: гумат натрия; жесткость воды; ионы аммония; ионы железа (II); кинетика; кислород; константа скорости; окисление; подземные воды; энергия активации.

Вопросы, связанные с процессами окисления ионов железа (II) в водных растворах, являются актуальными в процессах водоочистки в тех регионах, где основной примесью являются соединения железа. Ранее в работах ^{1,2} было показано, что железо является основной примесью подземных вод Западно-Сибирского региона, в связи с его геологическими особенностями ³. Основной ста-

The effect of ammonium ions in distilled water and hardness salts and sodium humate in groundwater on the iron (II) ions oxidation process by oxygen was studied. The rate of the process is determined by the pH value in distilled water containing ammonium ions. The rate of iron (II) ions oxidation is determined by temperature in groundwater at a pH value in the range of 7.1–7.7. The presence of hardness salts practically does not affect the process of iron (II) ions oxidation. The presence of sodium humate increases the rate of iron (II) ions oxidation. It is associated with an increase of the pH in solution. The value of activation energies indicate that the limiting stage is the mass transfer between phases in distilled water at the presence of ammonium ions. The limiting stage is a chemical reaction in water at the presence of hardness salts or organic substances.

Key words: activation energy; ammonium ions; constant rate; groundwater; hardness of water; iron (II) ions; kinetics; oxygen; oxidation; sodium humate.

дией в технологиях водоподготовки здесь является стадия обезжелезивания, которая включает несколько этапов: окисление, осаждение и фильтрование ⁴. Стадия обезжелезивания может осуществляться различными методами, такими как упрощенная аэрация, озонирование, каталитическое окисление с фильтрованием ⁵.

В зависимости от состава подземных вод и формы нахождения железа в воде лимитирующей стадией является стадия окисления или осажде-

Дата поступления 30.06.22

ния. Понимание механизма окисления ионов железа (II), определение параметров, влияющих на скорость реакции, позволит осуществлять процесс максимально эффективно. Поэтому исследование кинетики окисления ионов железа (II) в подземных водах различного химического состава представляет особый интерес.

Целью настоящей работы является исследование влияния ионов аммония, солей жесткости и органических веществ на кинетику окисления ионов железа (II) в подземных водах.

Материалы и методы исследования

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и водородный показатель (рН) растворов контролировали при помощи рН-метра марки рН-150 МП (Россия) с использованием стеклянного электрода.

Содержание ионов железа (II) в растворе определяли фотоколориметрически согласно ГОСТ 4011-72, используя раствор *o*-фенантролина. Содержание общего железа в растворе определяли фотоколориметрически согласно ПНД Ф 14.1:2.4.50-96. Концентрацию ионов аммония в растворе контролировали согласно ПНД Ф 14.1:2.3.1-95, используя реактив Несслера. Концентрацию органических веществ оценивали по содержанию общего органического углерода – ТОС (Total Organic Carbon) с помощью анализатора общего органического углерода «Sievers 820».

При проведении кинетических экспериментов по окислению ионов железа (II) в дистиллированной воде с помощью 0.1 М раствора щелочи NaOH создавали рН 7.5 ± 0.2 , далее раствор помещали в термостат для создания необходимой температуры ($20-60^\circ\text{C}$), добавляли навеску сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.»). Исходная концентрация ионов железа (II) в растворе составляла 15.0 ± 0.5 мг/л. Процесс окисления ионов железа (II) в растворе осуществляли в аспираторе при барботаже 1 л/мин воздушной смеси через раствор. Через определенные промежутки времени отбирали 1 мл раствора и определяли концентрацию ионов железа (II) в пробе.

При проведении кинетических опытов в присутствии ионов аммония в дистиллированную воду добавляли водный раствор аммиака (NH_4OH , марки «ч.д.а.») для создания в растворе рН 7.5 ± 0.2 при соответствующей концентрации ионов аммония от 3.8 до 9.1 мг/л.

При проведении опытов с использованием подземных вод использовали воды Томской области после стадии обезжелезивания по методу упрощенной аэрации кислородом воздуха⁵ с последующим отстаиванием и удалением осадка

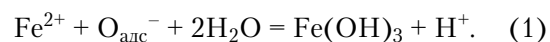
($\text{Fe}(\text{OH})_3$) с помощью фильтрования. Концентрация общего железа в которых не превышала 0.3 мг/л. Исходное значение рН составляло 7.7 ± 0.2 . Химический состав воды определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с помощью прибора «iCAP 6300 Duo, Thermo Scientific» (Великобритания). Согласно данным элементного анализа (табл. 1), химический состав указанных вод после стадии обезжелезивания по остальным показателям отличался незначительно.

Далее эксперимент проводили аналогично таковому в дистиллированной воде.

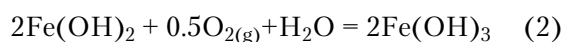
Концентрацию органических веществ в воде варьировали путем добавления различного количества 4%-ного раствора гумата натрия, полученного посредством щелочной вытяжки из торфов Томской области по методике И.В. Тюрина⁵.

Результаты и их обсуждение

Ранее в работах⁶⁻⁹ исследован процесс окисления ионов железа (II) кислородом воздуха. Установлено, что процесс сопровождается одновременным снижением рН раствора. Это объясняется совместным протеканием реакций окисления и гидролиза окисленных форм железа. Авторы⁸ предполагают, что растворенный кислород адсорбируется на поверхности осадков гидроксида железа (III) и активируется. Гидроксид железа(III) выступает катализатором процесса окисления, а суммарная реакция выражается уравнением:



В работе¹⁰ авторы, рассматривая процесс окисления ионов железа (II) кислородом воздуха в присутствии диоксида серы, определили, что процесс окисления ионов железа (II) наиболее полно протекает по реакции:



Согласно¹¹, для подземных вод Сибири характерны высокие концентрации органических веществ (до 9.4 мг/л), ионов аммония (до 15.2 мг/л) и солей жесткости (до 10°Ж). Это обусловлено природными условиями формирования подземных вод. Поэтому в данной работе исследовано влияние данных примесей на кинетику окисления железа в воде.

На рис. 1 представлены зависимости рН и Eh реакционной среды от времени окисления ионов железа (II) кислородом воздуха в дистиллированной воде, содержащей ионы аммония.

Химический состав подземной воды г. Томск

Определяемый компонент	Величина показателя, мг/дм ³		ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01
	до стадии обезжелезивания	после стадии обезжелезивания	
Алюминий	<0.001	<0.001	0.2
Барий	0.137	0.135	0.7
Бериллий	<0.0001	<0.0001	0.0002
Бор	<0.001	<0.001	0.5
Ванадий	<0.001	<0.001	0.1
Висмут	<0.005	<0.005	0.1
Вольфрам	<0.005	<0.005	0.05
Железо	1.112	0.286	0.3
Кадмий	<0.0001	<0.001	0.001
Калий	0.610	0.549	-
Кальций	53.97	52.18	-
Кобальт	<0.001	<0.001	0.1
Кремний	15.93	15.78	25.0
Литий	<0.001	<0.001	0.03
Магний	36.64	35.25	50.0
Марганец	0.314	0.275	0.1
Медь	<0.001	<0.001	1.0
Молибден	<0.001	<0.001	0.07
Мышьяк	<0.005	<0.005	0.01
Натрий	11.25	11.18	200.0
Никель	<0.001	<0.001	0.02
Олово	<0.005	<0.005	2.0
Свинец	<0.003	<0.003	0.01
Селен	<0.005	<0.005	0.01
Серебро	<0.005	<0.005	0.05
Стронций	0.445	0.440	7.0
Сурьма	<0.005	<0.005	0.05
Теллур	<0.005	<0.005	0.01
Титан	<0.001	<0.001	0.1
Хром	<0.001	<0.001	0.05
Цинк	0.003	0.003	5.0

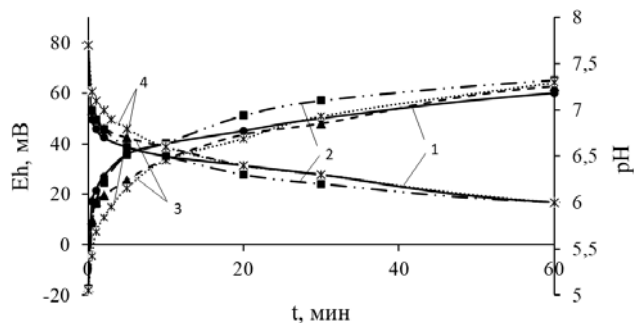


Рис. 1. Зависимость pH и Eh реакционной среды от времени реакции окисления ионов железа (II). $C_{NH_4^+}$, мг/л: 1 — менее 0.1; 2 — 3.8; 3 — 4.8; 4 — 9.1.

В присутствии ионов аммония равновесие в системе $Fe^{2+} - Fe^{3+} - H_2O - NH_4^+$ наступает при том же значении pH, что и при окислении кислородом воздуха без участия ионов аммония, однако, время наступления равновесия различно, что может косвенно подтверждать связывание гидроксид-иона с ионами аммония в начале процесса. На рис. 2 приведены зависимости степени превращения ионов железа(II) от времени окисления в растворе с концентрацией ионов аммония, равной

9.1 мг/л, начальным значением pH 7.5 ± 0.2 , рассчитанные по значениям текущих концентраций ионов железа (II) в реакционной смеси при различных температурах. На рис. 2б для наглядности приведены результаты из рис. 2а, но для времени до 5 мин. На рис. 2в,г для сравнения приведены зависимости, определенные в дистиллированной воде.

Из анализа зависимости $\alpha = f(\tau)$ (рис. 2 а, б) следует, что скорость окисления ионов железа (II) в растворе, содержащем ионы аммония, с течением времени изменяется аналогично скорости окисления в дистиллированной воде (рис. 2 в, г). Процесс протекает в два этапа: I — активное протекание реакции (5 мин); II — замедленное протекание реакции (5–180 мин). Существенное возрастание величины α для первой стадии (до 60 с) при нагревании происходит в связи с увеличением скорости диффузии ионов. Для второй стадии скорость окисления снижается, что связано со снижением pH раствора. Для второй стадии окисления ионов железа(II) при увеличении времени $\tau > 60$ с порядок реакции существенно снижается до значений 0.1–0.3. Степень превращения ионов железа (II) выходит на насыщение (рис. 2 а, в).

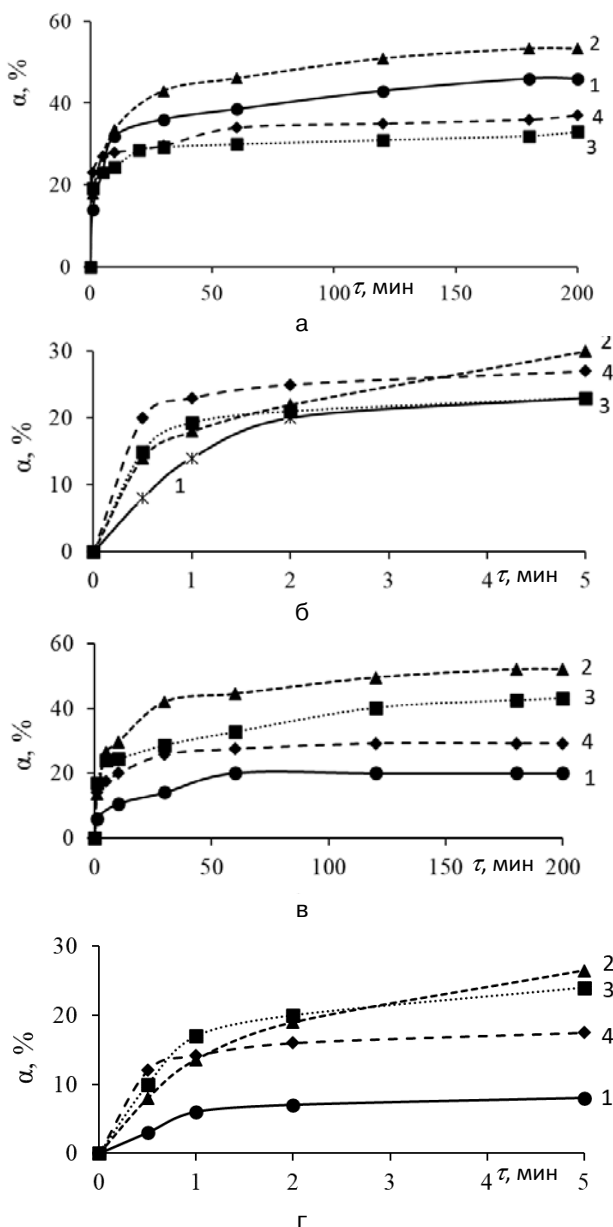


Рис. 2. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени при температуре, °C: 1 – 20; 2 – 35; 3 – 50; 4 – 65.

Анализ зависимостей в координатах $\ln \alpha = f(\ln \tau)$ показал, что скорость реакции при продолжительности процесса $\tau < 60$ с (в дистиллированной воде) и $\tau < 200$ с (в присутствии ионов аммония) удовлетворительно описывается уравнением 1-го порядка:

$$\alpha = 1 - \exp(-k_{\text{эф}} \tau), \quad (3)$$

где α – степень превращения;
 $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости;
 τ – время.

Путем линеаризации экспериментальных данных в координатах $\ln [1/(1 - \alpha)] = f(\tau)$ для начальных участков зависимостей степени превращения от времени были определены эффективные значения константы скорости реакции (табл. 2).

Таблица 2
Эффективные константы скорости окисления ионов железа (II) на стадии ($\tau < 200$ с) в растворах, содержащих ионы аммония

$t, ^\circ\text{C}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$k_{\text{эф}}, \text{с}^{-1}$	$\ln k_{\text{эф}}$
20	0.0034	0.0025	-5.9915
35	0.0032	0.0033	-5.7138
50	0.0031	0.0036	-5.6268
65	0.0030	0.0043	-5.4491

Для первой стадии процесса ($\tau < 200$ с) окисления ионов железа (II) была определена эффективная энергия активации E_a путем построения графика в координатах логарифм эффективной константы скорости уменьшения концентрации ионов железа (II) от обратной температуры. Среднее значение составило 10 кДж/моль. Для процесса, протекающего в дистиллированной воде, значение составило 27 кДж/моль.

Исследование влияния солей жесткости и органических веществ на скорость окисления ионов железа (II) изучали на образцах подземной воды после их обезжелезивания. Значение pH в процессе эксперимента изменялось от 7.7 до 7.1. Использовались три образца воды с различной концентрацией солей жесткости и три образца воды с различным содержанием органических веществ. Начальное значение концентрации ионов железа(II) в каждом растворе составляло 14 мг/л. Зависимость степени превращения от времени окисления ионов железа (II) в воде с различным содержанием солей жесткости представлена на рис. 3, органических веществ – на рис. 4.

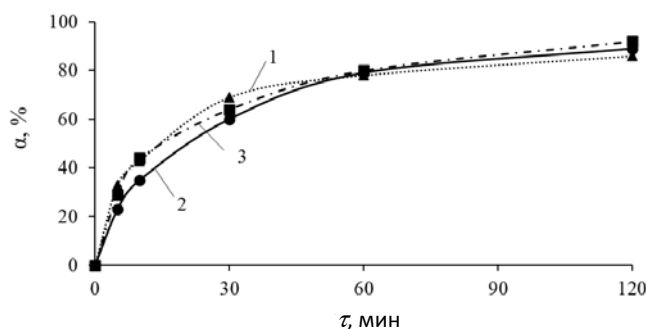


Рис. 3. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени в воде с различным содержанием солей жесткости. С, °Ж: 1 – 4.0; 2 – 9.0; 3 – 11.0

Из рис. 3 видно, что изменение содержания солей жесткости в воде не влияет на степень превращения ионов железа (II).

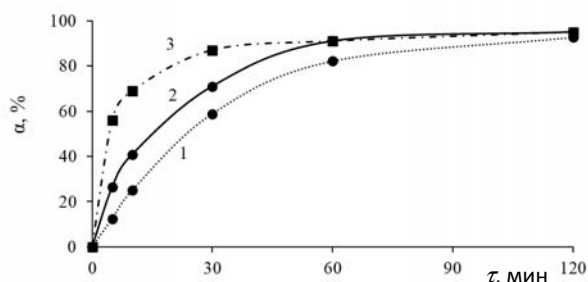


Рис. 4. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени в воде с разным содержанием органических веществ. ТОС, мг/л: 1 – 3.4; 2 – 6.7; 3 – 13.4

На рис. 5 приведены зависимости степени превращения ионов железа(II) от времени окисления в воде с концентрацией солей жесткости, равной 9.0 °Ж, с начальным значением pH 7.5±0.2, рассчитанные по значениям текущих концентраций ионов железа (II) в реакционной смеси при различных температурах.

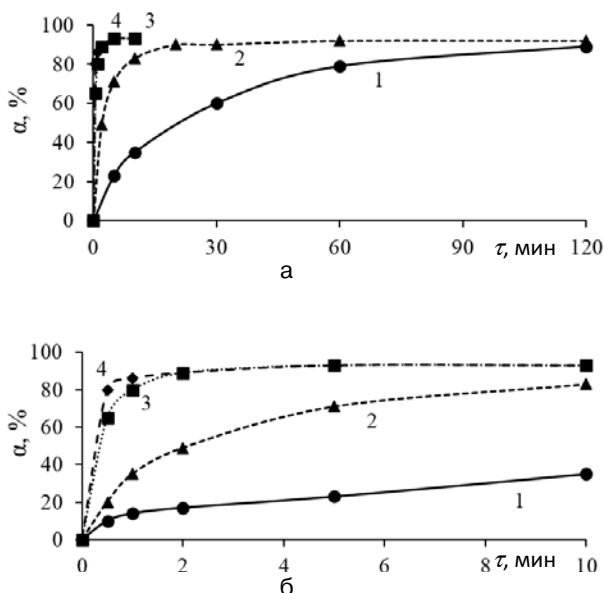


Рис. 5. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени. Температура, °С: 1 – 20; 2 – 35; 3 – 50; 4 – 65

Из анализа зависимости $\alpha = f(\tau)$ (рис. 5) следует, что с увеличением температуры скорость окисления ионов железа (II) в воде, содержащей соли жесткости, с течением времени резко возрастает. В табл. 3 приведены эффективные значения констант скорости реакции (табл. 2).

Таблица 3
Эффективные константы скорости окисления ионов железа (II) ($\tau < 120$ с) в водах, содержащих соли жесткости

$t, ^\circ\text{C}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$k_{\text{эф}}, \text{c}^{-1}$	$\ln k_{\text{эф}}$
20	0.0034	0.0025	-5.9915
35	0.0032	0.0072	-4.9337
50	0.0031	0.0201	-3.9070
65	0.0030	0.0328	-3.4173

Для первой стадии процесса ($\tau < 120$ с) окисления ионов железа (II) была определена эффективная энергия активации E_a , среднее значение которой составило 47 кДж/моль. Сравнивая процессы окисления ионов железа (II) в воде, содержащей соли жесткости и в дистиллированной воде, содержащей ионы аммония, мы наблюдаем увеличение скорости окисления ионов железа (II) и увеличение энергии активации для процесса, протекающего в присутствии солей жесткости.

Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации органических веществ скорость изменения степени превращения ионов железа (II) увеличивается. Мы предполагаем, что это связано с увеличением величины pH при добавлении гумата натрия. Экспериментально установлено, что при концентрации гумата натрия 3.4 мг/л значение pH воды составляет 7.3, а при 13.4 мг/л – 7.8. Согласно литературным данным ¹², органические вещества снижают скорость окисления ионов железа (II), ввиду того, что в воде протекают две конкурирующие реакции с ионами железа: 1 – реакция комплексообразования с участием органических веществ; 2 – окислительно-восстановительная реакция с растворенным кислородом. Выше было показано, что основным параметром, влияющим на процесс окисления ионов железа (II), является pH. Поэтому при увеличении концентрации гумата натрия в воде степень превращения ионов железа (II) возрастает.

Кинетику процесса окисления ионов железа (II) в воде с содержанием гумата натрия 6.7 мг/л изучали в интервале температур 20–65 °С. Для эксперимента использовали воду такого же химического состава, что и при изучении влияния солей жесткости, но с добавлением гумата натрия. На рис. 6 приведены зависимости степени превращения от времени окисления ионов железа (II) при различных температурах.

Из анализа зависимости $\alpha = f(\tau)$ (рис. 6) следует, что скорость окисления ионов железа (II) в воде, содержащей органические вещества, с течением времени резко возрастает при увеличении температуры. Были определены эффективные значения константы скорости реакции при различных температурах (табл. 4).

Таблица 4
Эффективные константы скорости окисления ионов железа (II) ($\tau < 120$ с) в водах, содержащих органические вещества

$t, ^\circ\text{C}$	$1/T, \text{K}^{-1}$	$k_{\text{эф}}, \text{c}^{-1}$	$\ln k_{\text{эф}}$
20	0.0034	0.0018	-6.3200
35	0.0032	0.0092	-4.6885
50	0.0031	0.0241	-3.7255
65	0.0030	0.0296	-3.5200

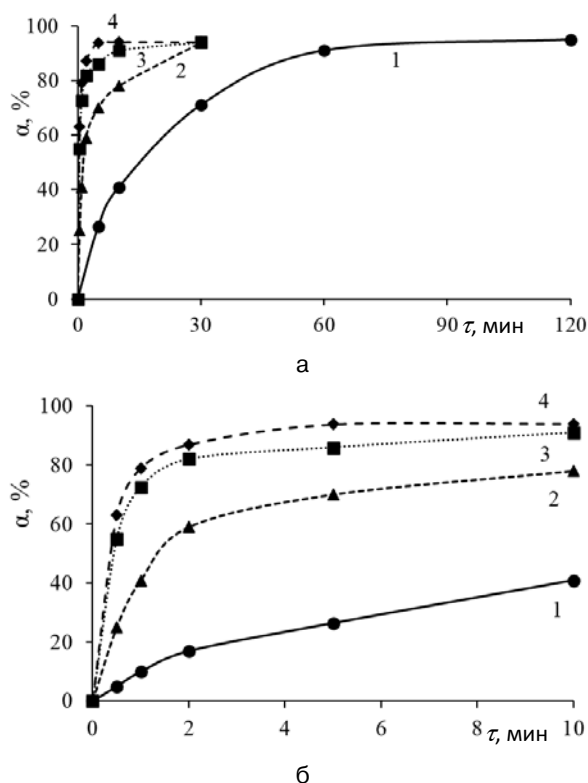


Рис. 6. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени. Температура, °C: 1 – 20; 2 – 35; 3 – 50; 4 – 65

Для первой стадии процесса ($\tau < 120$ с) окисления ионов железа (II) была определена эффективная энергия активации E_a . Среднее значение составило 50 кДж/моль. Сравнивая процессы окисления ионов железа (II) в воде, содержащей соли жесткости, мы наблюдаем незначительное увеличение скорости окисления ионов железа (II) и энергии активации в присутствии органических веществ. Мы предполагаем, что увеличение энергии активации связано с диффузионными затруднениями ввиду присутствия макромолекул гумата натрия в растворе.

На рис. 7 представлен обобщающий график, на котором показаны зависимости изменения степени превращения ионов железа (II) в зависимости от содержания в растворе ионов аммония (кривая 2), солей жесткости (кривая 3) и органических веществ (кривая 4). Кривые 1 и 2 (рис. 7) соответствуют эксперименту, проведенному в дистиллированной воде, кривые 3 и 4 – в подземной воде одинакового химического состава.

Из рис. 7 видно, что на первой стадии (до 10 мин) присутствие в растворе ионов аммония, солей жесткости и органических веществ одинаково увеличивает скорость окисления ионов железа (II).

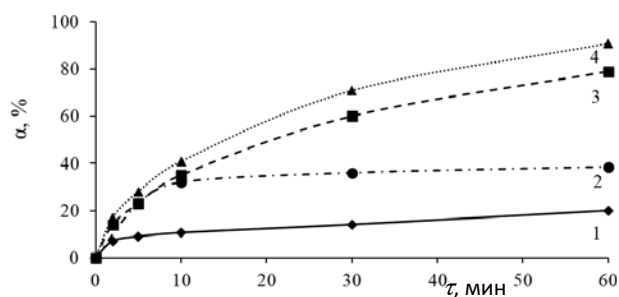
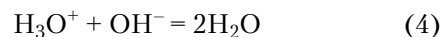


Рис. 7. Зависимость степени превращения ионов железа (II) от времени. Состав: 1 – $H_2O_{дист.}$; 2 – NH_4^+ (4.8 мг/л); 3 – вода (9.0 °Ж); 4 – вода (ТОС – 6.7 мг/л)

Рассматривая процесс окисления ионов железа (II) в дистиллированной воде, можно предположить, что на первой стадии ионы железа (II) окружаются оболочкой из молекул воды и pH раствора резко снижается. Скорость реакции при этом лимитируется диффузией. Кинетика процесса определяется частотой столкновений или скоростью, с которой ионы одного или другого вида частично десольватируются. Величина эффективной энергии активации обусловлена вкладами нескольких различных факторов: энергией диссоциации связей в растворе, изменением дипольных моментов реагирующих веществ и температурной зависимостью коэффициента диффузии. Так как в процессе участвуют ионы, необходимо учитывать влияние электростатических сил на скорость реакции. Одной из наиболее быстрых в воде является реакция:



Согласно ¹³, реакции ионов H_3O^+ и OH^- можно свести к сдвигу протона вдоль водородной связи без удаления сольватной оболочки. В присутствии ионов аммония энергия активации снижается. Следовательно, на начальной стадии присутствие ионов аммония приводит к уменьшению скорости процесса гидролиза ионов железа (II) в растворе ввиду процесса гидратации ионов аммония, что приводит к увеличению степени превращения ионов железа (II). Протекают два процесса – гидратация иона железа (II) и иона аммония. Лимитирующей стадией будет являться стадия удаления воды из координационной сферы катиона. При окислении ионов железа (II) в воде, содержащей соли жесткости и органические вещества, наблюдается увеличение энергии активации для первой стадии. Это связано с тем, что в подземной воде, в отличие от дистиллированной, присутствуют гидратированные ионы. Следовательно, возникают конкурирующие реакции между ионами железа (II) и другими

ионами (кальция, магния). А энергия, требуемая для удаления молекулы воды от ионов, значительна, например, для иона гидроксила она составляет 88 кДж/моль. Скорость реакции окисления ионов железа (II) в грунтовой воде резко возрастает по сравнению с дистиллированной водой – это объясняется незначительным снижением pH в процессе окисления.

Процесс окисления можно представить двумя стадиями. Окисление ионов железа (II) в воде на первой стадии протекает в две реакции: сначала гомогенная – гидролиз ионов железа (II), а потом гетерогенная (реакция 2). В гетерогенном процессе можно выделить следующие стадии: 1) диффузия кислорода к реакционной зоне, находящейся на границе раздела фаз; 2) адсорбция растворенного кислорода на поверхности гидроксида железа (III); 3) химическое превращение гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III); 4) десорбция гидроксида железа (III); 5) диффузия продуктов реакции из реакционной зоны. Ввиду начала протекания гетерогенной реакции на первой стадии

процесс окисления (до 5 мин) энергия активации возрастает. Полученные значения энергии активации (47 и 50 кДж/моль) говорят о кинетическом характере протекания процесса.

Таким образом, процесс окисления ионов железа (II) в дистиллированной воде в присутствии ионов аммония протекает в диффузионной области, и его скорость определяется развитием межфазной поверхности, лимитирующей стадией служит массообмен между фазами. В воде в присутствии солей жесткости, или органических веществ процесс протекает в кинетической области, скорость возрастает с повышением температуры, лимитирующей стадией является химическая реакция. С практической точки зрения определение области протекания процесса позволяет выбрать необходимое технологическое решение, которое поможет увеличить скорость протекания процесса. Так, в случае кинетической области для протекания реакции целесообразно увеличивать температуру реакционной среды, в случае диффузионной области можно добавить стадию перемешивания.

Литература

1. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А. Цветность подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т.314, №3. – С.54-58.
2. Balobanenko A.A., L'gotin V.A., Dutova E.M., Pokrovsky D.S., Nikitenkov A.N., Raduk I.V. Geochemical Groundwater Peculiarities of Paleogene Sediments in S-E Western Siberia Artesian Basin // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – V.43, №1. – P.012030.
3. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Видяйкина Н.В., Фриммел Ф.Х., Метревели Г., Дельий М. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т.309, №6. – С.27-31.
4. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. Устойчивость коллоидов железа в природных водах // ЖПХ. – 2012. – Т.85, №7. – С.1182-1185.
5. Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод. – М.: Высшая школа, 1987. – 480 с.
6. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. – Минск: Наука и техника, 1975. – 264 с.
7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
8. Белопольский А.П., Урусов В.В. Окисление ферросульфата в растворе со свободным кислородом // ЖПХ. – 1948. – Т.21, №9. – С.903-916.
9. Гецкин Д.С., Пономарев В.Д. О механизме окисления ионов двухвалентного железа кислородом в гидрометаллургии цинка // ЖПХ. – 1956. – Т.29, №29. – С.981-987.
10. Morgan B., Lahav O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic

References

1. Serikov L.V., Shiyani L.N., Tropina E.A., Khryapov P.A. *Tsvetnost' podzemnykh vod Zapadno-Sibirskogo regiona* [Color of groundwater in the West Siberian region]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University]. 2009, vol.314, no.3, pp.54-58.
2. Balobanenko A.A., L'gotin V.A., Dutova E.M., Pokrovsky D.S., Nikitenkov A.N., Raduk I.V. [Geochemical Groundwater Peculiarities of Paleogene Sediments in S-E Western Siberia Artesian Basin]. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol.43, no.1, p. 012030.
3. Serikov L.V., Shiyani L.N., Tropina E.A., Vidyaykina N.V., Frimmel F.Kh., Metreveli G., Delyi M. *Kolloidnye sistemy podzemnykh vod Zapadno-Sibirskogo regiona* [Colloidal systems of groundwater in the West Siberian region]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University]. 2006, vol.309, no.6, pp.27-31.
4. Machekhina K.I., Shiyani L.N., Tropina E.A. *Ustoychivost' kolloidov zheleza v prirodnykh vodakh* [Stability of iron colloids in natural waters]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2012, vol.85, no.7, pp.1182-1185.
5. Nikoladze G.I. *Tekhnologiya ochistki prirodnykh vod* [Natural water treatment technology]. Moscow, Vysshaya shkola, 1987, 480 p.
6. Lishtvan I.I., Kruglitskiy N.N., Tretinnik V.Yu. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika guminovykh veshchestv* [Physical and chemical mechanics of humic substances]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1975, 264 p.
7. Emanuel' N.M., Knorre D.G. *Kurs khimicheskoy kinetiki* [Course of chemical kinetics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1984, 463 p.
8. Belopol'skiy A.P., Urusov V.V. *Okislenie ferrosulfata v rastvore so svobodnym kislorodom* [Oxidation of

- description // *Chemosphere*.– 2007.– V.68, №11.– Pp.2080-2084.
11. Смотраев Р.В., Манидина Е.А. Определение кинетических характеристик процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором // Труды Одесского политехнического университета.– 2013.– Т.42, №3.– С.222-226.
 12. Савичев О.Г. Химический состав болотных вод на территории Томской области (Западная Сибирь) и их взаимодействие с минеральными и органоминеральными соединениями // Известия Томского политехнического университета.– 2009.– Т.314, №1.– С.72-77.
 13. Sorkina T.A., Aseeva A.A., Pankratov D.A., Goodilin E.A., Perminova I.V., Polyakov A.Y., Goldt A.E., Kulikova N.A., Philippova O.I., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Nature-inspired soluble iron-rich humic compounds: new look at the structure and properties // *Journal of Soils and Sediments*.– 2014.– V.14, №2.– Pp.261-268.
 14. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций.– М: Изд-во МГУ, 1995.– 351 с.
 9. Getskin D.S., Ponomarev V.D. *O mekhanizme okisleniya ionov dvukhvalentnogo zheleza kislorodom v gidrometallurgii tsinka* [The mechanism of oxidation of ferrous ions by oxygen in zinc hydrometallurgy]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry]. 1956, vol.29, no.29, pp.981-987.
 10. Morgan B., Lahav O. [The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description]. *Chemosphere*, 2007, vol.68, no.11, pp.2080-2084.
 11. Smotraev R.V., Manidina E.A. *Opredelenie kineticheskikh kharakteristik protsessa absorptsii dioksida sery elektrokhimicheski obrabotannym poglotitel'nyim rastvorom* [Determination of the Kinetic Characteristics of the Process of Absorption of Sulfur Dioxide by an Electrochemically Treated Absorption Solution]. *Trudy Odesskogo politekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of the Odessa Polytechnic University]. 2013, vol.42, no.3, pp.222-226.
 12. Savichev O.G. *Khimicheskiy sostav bolotnykh vod na territorii Tomskoy oblasti (Zapadnaya Sibir') i ikh vzaimodeystvie s mineral'nymi i organomineral'nymi soedineniyami* [The chemical composition of swamp waters in the territory of the Tomsk region (Western Siberia) and their interaction with mineral and organomineral compounds]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University]. 2009, vol.314, no.1, pp.72-77.
 13. Sorkina T.A., Aseeva A.A., Pankratov D.A., Goodilin E.A., Perminova I.V., Polyakov A.Y., Goldt A.E., Kulikova N.A., Philippova O.I., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. [Nature-inspired soluble iron-rich humic compounds: new look at the structure and properties]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, vol.14, no.2, pp.261-268.
 14. Semiokhin I.A., Strakhov B.V., Osipov A.I. *Kinetika khimicheskikh reaktsiy* [Kinetics of chemical reactions]. Moscow, MSU Publ., 1995, 351 p.