

KINETYKA REDUKCJI Fe^{III} EDTA ROZTWORAMI
DITIONINU SODOWEGOBARBARA MATHEWS¹, TOMASZ T. SUCHECKI²¹Institut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Zakład Ochrony Powietrza,
ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze²Politechnika Śląska, Wydział Organizacji i Zarządzania, ul. Roosevelta 26–28, 41-800 ZabrzeKeywords: dithionite, reduction, Fe^{III} edta, kinetics.KINETICS OF Fe^{III} EDTA REDUCTION BY SODIUM DITHIONITE SOLUTIONS

The rate of Fe^{III} edta reduction by sodium dithionite was investigated according to: ratio of initial reagents concentrations, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0.1:1; 0.3:1; 0.5:1$ and $0.7:1$, temperature – 20, 40, 60 and 80°C, solution pH – 3, 5, 7 and 9, initial concentration of ferric chelate, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0.005; 0.010; 0.050$ and 0.100 mol/dm^3 . A periodic glass reactor of 300 cm^3 volume was used. Concentrations of ferrous ions were determined by o-fenanthroline method. All runs had the similar character. Ferric ions were reduced during first few seconds to a level depended from the initial ratio of reagents concentrations. Only for, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0.7:1$ run, Fe^{III} edta was completely reduced to Fe^{II} edta. Other investigated parameters had no influence on the Fe^{III} edta process.

Streszczenie

Badano szybkość redukcji Fe^{III} edta przez ditionin sodowy, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ w zależności od: stosunku początkowych stężeń reagentów $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,1:1; 0,3:1; 0,5:1$ oraz $0,7:1$, temperatury – 20, 40, 60, 80°C, pH roztworu – 3, 5, 7, 9 i początkowego stężenia chelatu żelazowego $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,005; 0,010; 0,050$ i $0,100 \text{ mol/dm}^3$. Pomiary prowadzono w okresowym reaktorze szklanym o pojemności 300 cm^3 . Stężenie jonów żelaza(II) oznaczano spektrofotometryczną metodą ortofenantrolinową. Wszystkie pomiary miały analogiczny przebieg – następowała bardzo szybka redukcja jonów żelaza(III) w początkowych sekundach procesu, do poziomu zależnego jedynie od stosunku początkowych stężeń reagentów. Dla $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,7:1$ uzyskano całkowitą redukcję Fe^{III} edta do Fe^{II} edta. Pozostałe przebadane parametry nie miały wpływu na szybkość procesu redukcji.

WSTĘP

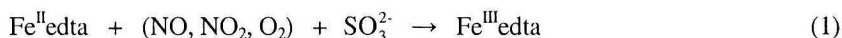
Szeregowe połączenie absorpcyjnej technologii dla dwutlenku siarki i selektywnej katalitycznej redukcji dla tlenków azotu jest nadal w pełni sprawdzoną, przemysłową metodą głębokiego a zarazem i jednoczesnego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu z gazów odlotowych. Bardzo wysokie koszty tej metody zwracają uwagę badaczy na poszukiwania innych, tańszych technologii kompleksowej ochrony powietrza. Jedną z nich

jest metoda chelatowa, zaliczona do metod rozwojowych, zgodnie z analizą Electric Power Research Institute w Palo Alto, USA [3].

Metoda chelatowa, polega na równoczesnej absorpcji tlenków siarki i azotu w wodnych roztworach $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ i Na_2SO_3 . W czasie procesu absorpcji gazów, następuje dezaktywacja roztworu absorpcyjnego, polegająca na utlenianiu w fazie ciekłej kompleksu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ do nieaktywnej postaci $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$. Istnieje zatem konieczność redukcji $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ do $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$, w celu odtworzenia zdolności absorpcyjnej roztworu. Dotychczas jako substancji redukujących używano roztworów: siarczynu sodowego [8], cysteiny [10], hydrazyny [2, 9]. Nie osiągnięto jednak, z praktycznego punktu widzenia, zadowalających wyników, gdyż badane procesy redukcji były stosunkowo wolne w temperaturach niższych od 100°C . Z tego względu przeprowadzono badania szybkości procesu redukcji jonów $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ roztworami ditioninu sodowego.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Podczas procesu usuwania NO_x i SO_2 w roztworze absorpcyjnym jony Fe^{2+} w kompleksie $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ są utleniane do jonów Fe^{3+} w reakcjach, w których substratami są NO , NO_2 i O_2 . Dodatkowo jony wodorosiarczynowe są reduktorami jonów Fe^{3+} w kompleksie $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$. Zatem w roztworze absorpcyjnym zachodzi zawsze cykl przemian jonów żelaza:



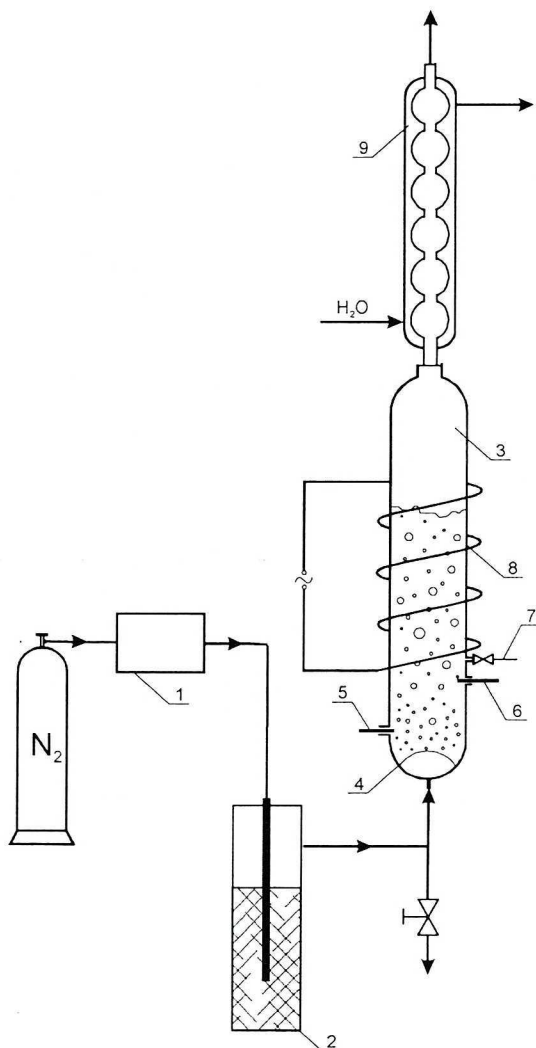
Należy podkreślić złożoną rolę jonów siarczynowych/wodorosiarczynowych w powyższych procesach. Jony siarczynowe uczestniczą w procesie utleniania Fe^{2+} w kompleksie $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$, a jony wodorosiarczynowe w redukcji Fe^{3+} w kompleksie $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$. Chwilowe stężenie Fe^{2+} w roztworze absorpcyjnym zależy zatem od wzajemnej relacji pomiędzy szybkością dwóch procesów (1) i (2). Wiadomo, iż w temperaturach około 50°C szybkość dezaktywacji jest większa niż szybkość samorzutnej regeneracji. Powoduje to konieczność stosowania dodatkowego (zewnętrznego) reduktora kompleksów $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$. W pracy [9] podano informacje o kinetyce redukcji $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ hydrazyną. W niniejszej pracy przedstawiono badania szybkości redukcji $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ roztworami ditioninu sodowego, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Proces redukcji przebiega prawdopodobnie zgodnie z poniższą reakcją:



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

APARATURA BADAWCZA

Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 1. Głównym elementem aparatury badawczej był szklany, cylindryczny reaktor (3) o pojemności około 300 cm^3 . Reaktor posiadał trzy króćce, przez które wprowadzono elektrodę pH-metru (5), elektrodę z czujnikiem temperatury (6) oraz pobierano próbki roztworu (7). Bełkotka (4) umieszczona w dolnej części reaktora spełniała rolę dystrybutora gazu. Gazem barbo-



Rys. 1. Schemat instalacji badawczej

(1) masowy regulator przepływu, (2) płuczka z wodą, (3) reaktor, (4) elektroda pH-metru,
(6) czujnik temperatury, (7) pobór próbek roztworu, (8) drut oporowy, (9) chłodnica zwrotna

Experimental setup

(1) mass flow controller, (2) water scrubber, (3) reactor gas sparger, (4) pH-meter electrode, (5) thermocouple,
(6) solution sampling, (7) resistant wire, (8) reflux condenser

tującym przez roztwór był azot pobierany ze stalowej butli. Natężenie przepływu gazu kontrolowano za pomocą masowego regulatora przepływu (1). Przed reaktorem na drodze gazu umieszczono płuczkę z wodą (2) w celu jego nawilżania. Drut oporowy (8) nawinięty na zewnętrzną powierzchnię reaktora służył do podgrzewania roztworu. Nad reaktorem zainstalowano chłodnicę zwrotną (9) zasilaną wodą wodociągową, aby zapobiec odparowaniu roztworu reakcyjnego.

W skład instalacji badawczej wchodziły następujące przyrządy:

– pH-metr – CP-315_M, Elmetron, Zabrze,

- elektroda pH-metru – typ ERH-111, nr 3466, Hydromet, Gliwice,
- masowy regulator przepływu – model 5850 TR, Brooks Instrument B.V. Holandia.

METODYKA WYKONYWANIA POMIARÓW

Przed każdym pomiarem, dokładnie przedmuchiwano układ azotem, aby usunąć z niego powietrze. Utrzymując przepływ azotu, wprowadzano do reaktora roztwory Na_2edta i $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, w celu otrzymania kompleksu $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ o założonym stężeniu, którego wartość pH ustalano roztworami zalkalizowanego Na_2edta i/lub kwasu siarkowego. Nastawiano żądane natężenie przepływu azotu na poziomie $0,20 \text{ m}^3/\text{h}$. Następnie uzupełniano roztwór wodą destylowaną do takiej objętości, aby ilość roztworu w reaktorze po dodaniu roztworu ditioninu wynosiła 250 cm^3 . Dodawano odpowiednią ilość reduktora. Po 30 sekundach pobierano pierwszą próbkę roztworu, w której oznaczano stężenie jonów Fe^{2+} . Przez 15 minut pobierano próbki fazy ciekłej co 3 minuty. Podczas każdego pomiaru mierzono wartość pH i temperaturę roztworu. W niektórych pomiarach pobierano dodatkowo dwie próbki roztworu (na początku i na końcu) celem sprawdzania stężenia sumy jonów żelaza.

Każdą serię pomiarową wykonano z tej samej porcji roztworów wyjściowych:

- roztwór Fe^{3+} – $0,5 \text{ M}$ roztwór siarczanu żelazowo-amonowego,
- roztwór edta – $0,2 \text{ M}$ roztwór soli dwusodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego.

Roztwór ditioninu był przygotowywany każdorazowo bezpośrednio przed pomiarem. W czasie pomiarów temperatura otoczenia zmieniała się od $291,2$ do $294,7 \text{ K}$, a ciśnienie atmosferyczne od $971,9$ do $995,7 \text{ hPa}$.

STOSOWANE SUBSTANCJE

Do przygotowywania roztworów używano: dwusodowej soli kwasu etylenodiaminotetraoctowego, Na_2edta (POCH Gliwice), siarczanu żelazowo-amonowego, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (POCH Gliwice), ditioninu sodowego, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Fluka). Odczynniki te posiadały stopień czystości cz.d.a. Używano wody redestylowanej. Stosowano azot o czystości $99,99\%$ (MG Chorzów).

ANALIZA JONÓW Fe^{2+} W FAZIE CIEKŁEJ METODĄ O-FENANTROLINOWĄ

Stężenie jonów Fe^{2+} w roztworach analizowano metodą spektrometryczną (VIS) z użyciem o-fenantroliny, dającej z jonami Fe^{2+} barwny związek kompleksowy – ferriinę. Ze względu na warunki ilościowego powstawania ferriiny reakcję prowadzono w środowisku o wartości pH równej $5,6$, buforowanym buforem octanowym. Molowy współczynnik absorpcji ferriiny wynosi $1,1 \cdot 10^4$, a maksimum absorpcji występuje przy długości fali 512 nm . Metodę tę, powszechnie stosowaną do oznaczania niskich stężeń żelaza, wybrano na podstawie wcześniejszych prac prowadzonych w Zakładzie Ochrony Powietrza [1, 4 ÷ 7].

Próbkę roztworu o objętości $1 \div 5 \text{ cm}^3$ (w zależności od stężenia) pobierano strzykawką przez króciec reaktora i wprowadzono do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 , zawierającej 5 cm^3 roztworu o-fenantroliny o stężeniu $1,5\%$. Dodawano 10 cm^3 50% roztworu octanu amonowego i 1 cm^3 roztworu edta. Po uzupełnieniu wodą

redestylowaną pozostawiano roztwór na około 60 minut, ponieważ pełne rozwinięcie barwy kompleksu o-fenantroliny z jonami Fe^{2+} następuje po upływie tego okresu i utrzymuje się wiele godzin, dając stałe wielkości absorpcji. Umożliwia to analizę spektrofotometryczną wszystkich próbek po zakończeniu pomiarów. Absorbancję próbki mierzono przy długości fali 512 nm wobec próbki odniesienia. Wszystkie odczynniki stosowane do tej analizy były czystości cz.d.a. i pochodziły z firmy POCH – Gliwice. Używano spektrofotometru UV-VIS firmy Perkin-Elmer, model Lambda 20 i kuwety o grubości $d = 1$ mm.

Jony Fe^{2+} tworzą z kwasem etylenodiaminotetraoctowym trwałe związki kompleksowe, nie ulegające całkowitemu rozpadowi w zasadzie w całym zakresie pH. Najniższą trwałość kompleksu Fe^{2+} edta obserwuje się w środowisku kwaśnym. Dla wartości $\text{pH} < 3$ kompleks Fe^{2+} edta rozpada się i wytraca się kwas etylenodiamino-tetraoctowy, bardzo słabo rozpuszczalny w tych warunkach pH. Nie obserwuje się osadu wodorotlenku żelazowego podczas alkalizacji roztworów do wartości pH wyższych niż 11, co świadczy o trwałości kompleksu w środowisku alkalicznym. Dla pośrednich wartości pomiędzy 3 i 11 pewna część kompleksu Fe^{II} edta rozpada się. Ponieważ analizę wykonuje się w środowisku buforowanym, przy stałym $\text{pH} = 5,6$, dlatego też błąd związany z niepełnym rozpadem kompleksu Fe^{2+} edta można wyeliminować przez sporządzenie krzywej wzorcowej z mianowanego roztworu Fe^{2+} edta, zawierającego 10% nadmiar edta w stosunku do Fe^{2+} , jak w roztworach doświadczalnych.

Postępowanie przy sporządzaniu krzywej wzorcowej jest analogiczne do wyżej omówionego: dodanie o-fenantroliny, zbuforowanie i dodanie edta. Roztwór wzorcowy stosowany do sporządzenia krzywej wzorcowej cały czas przedmuchiowano argonem, co zapobiegało jego utlenianiu. Stosowano świeżo redestylowaną wodę przedmuchiwaną przez 30 minut argonem. Krzywą wzorcową $[\text{Fe}^{2+}] = f(\text{absorpcja})$ wyznaczono w oparciu o 4 punkty o stężeniach: 0,0025; 0,0250; 0,0500 oraz 0,1000 mol/dm^3 i opisano poniższym równaniem:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,0264 \cdot A^2 + 0,058 \cdot A + 4,797 \cdot 10^{-5}.$$

Stężenie Fe^{2+} wyrażone jest w mol/dm^3 , zaś A oznacza absorbancję.

ANALIZA STĘŻENIA SUMY JONÓW Fe^{2+} I Fe^{3+}

Stężenie sumy Fe^{2+} i Fe^{3+} w fazie ciekłej oznaczano spektrofotometrycznie [5]. Do kolby miarowej o pojemności 50 cm^3 , zawierającej 5 cm^3 kwaśnego roztworu Na_2edta o stężeniu 0,2 mol/dm^3 , wprowadzono 1 cm^3 roztworu pobranego pipetą automatyczną z płuczki. Następnie dodano 20 cm^3 buforu amonowego o wartości pH równej 10 i 5 cm^3 25% roztworu H_2O_2 . Uzupełniano kolbę wodą redestylowaną do kreski i natychmiast przystępowano do pomiarów absorpcji, którą mierzono przy długości fali 515 nm wobec wody redestylowanej, jako odnośnika. Wszystkie odczynniki stosowane do tej analizy były czystości cz.d.a. i pochodziły z firmy POCH - Gliwice. Używano spektrofotometru UV-VIS firmy Perkin-Elmer, model Lambda 20 i kuwety o grubości $d = 10$ mm.

Krzywą wzorcową $[\text{Fe}^{3+}] = f(\text{absorpcja})$ wyznaczono na podstawie 10 punktów pomiarowych dla stężeń z przedziału 0,01 ÷ 0,05 mol/dm^3 . Stężenie sumy żelaza obliczono z poniższego równania:

$$[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}] = \frac{(A - 0,05) \cdot 4,62}{55,85 \cdot v}$$

gdzie: $[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]$ – mol/dm³, A – absorbancja, v – objętość próbki w cm³.

WYKONANE POMIARY

Wykonano 4 serie pomiarowe, aby określić wpływ następujących parametrów na szybkość redukcji jonów Fe^{III}edta ditioninem sodowym:

- temperatury,
- wartości pH roztworu,
- stężenia początkowego kompleksu żelazowego, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$,
- stosunku początkowych stężeń ditioninu i kompleksu żelaza(III) w roztworze: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$.

Jako pomiar odniesienia, z którym porównywano wszystkie pozostałe w danej serii pomiarowej, przyjęto pomiar o następujących parametrach:

- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$,
- $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 10:1$,
- $\text{pH}_0 \approx 7$,
- $t = 20^\circ\text{C}$,
- $[\text{edta}]/[\text{Fe}^{3+}] = 1,1$.

W celu określenia powtarzalności wyników, powyższy pomiar wykonano trzykrotnie. Warunki początkowe wykonanych pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

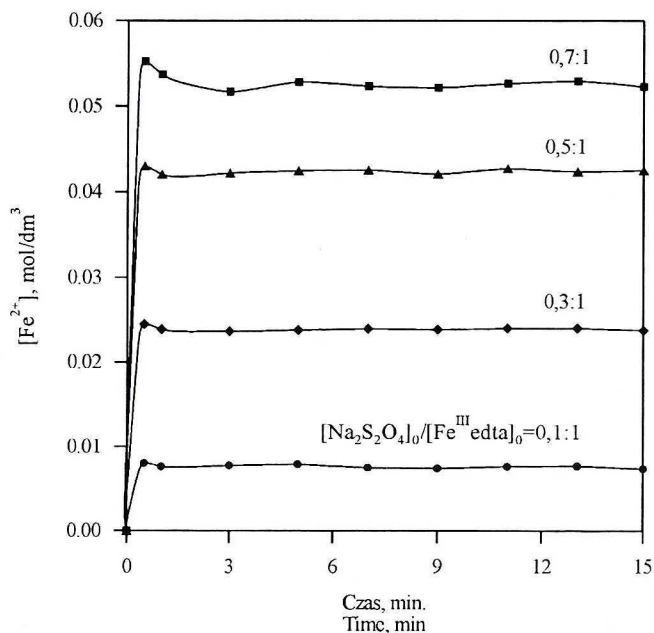
Tabela 1. Warunki początkowe wykonanych pomiarów
Initial conditions of runs

Nr Number	Nr rysunku Number of figure	Temperatura Temperature	pH ₀	[Fe ^{III} edta] ₀	$\frac{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0}{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0}$
		°C		mol/dm ³	-
1.	2.	20	7	0,05	0,3:1
2.		40			
3.		60			
4.		80			
5.	3.	20	3	0,05	0,3:1
6.			5		
7.			7		
8.			9		
9.	4.	20	7	0,005	0,3:1
10.				0,010	
11.				0,050	
12.				0,100	
13.	5.	20	7	0,05	0,1:1
14.					0,3:1
15.					0,5:1
16.					0,7:1

UZYSKANE WYNIKI

Uzyskane wyniki przedstawiono w formie wykresów na rysunkach 2 ÷ 5. Wszystkie pomiary miały analogiczny przebieg – następowała natychmiastowa redukcja żelaza(III) do stałego poziomu, zależnego od stężenia wyjściowego kompleksu żelaza(III). Do końca okresu obserwacji, czyli przez 15 minut, stężenie Fe^{2+} nie ulegało istotnym zmianom.

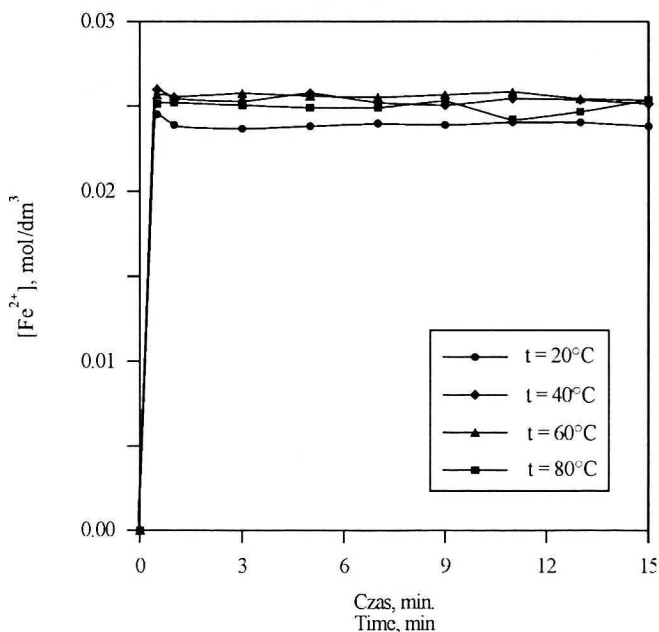
Wpływ stosunku stężeń początkowych reagentów $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$ na redukcję $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ ditioninem sodowym przedstawiono na rysunku 2. Dla stosunku $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$ równego 0,7:1 zachodziła całkowita redukcja kompleksu $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ do $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$. Następowało wtedy momentalne odbarwienie czerwono-brązowego roztworu znajdującego się w reaktorze. Dla pozostałych stosunków $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$ zabarwienie zmieniało się po dodaniu reduktora od czerwonego (dla 0,1:1) poprzez rdzawy (dla 0,3:1), do jasnoczerwonego (dla 0,5:1) i nie zmieniało się przez 15 minut prowadzenia pomiaru. Końcowy stopień przemiany Fe^{3+} do Fe^{2+} po 15 minutach dla stosunków stężeń $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$ równych 0,1:1; 0,3:1; 0,5:1 i 0,7:1 wynosił odpowiednio: 15; 48; 85 i 105%. Dla stosunku $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,7:1$ stężenia Fe^{2+} osiągnęły wartości wyższe od początkowego stężenia kompleksu $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ równego 0,05 mol/dm³, co zapewne mogło być spowodowane pewnymi niedokładnościami analizy. Początkowe wartości pH roztworów wynosiły odpowiednio: 7,04; 7,08; 7,11; 7,06 i malały podczas pomiarów o 0,01 ÷ 0,02 jednostki.



Rys. 2. Zależność stężenia jonów żelaza(II) od czasu podczas redukcji $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ ditioninem sodowym dla różnych stosunków $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $\text{pH}_0 \approx 7$, $t \approx 20^\circ\text{C}$
Time courses of Fe^{2+} concentration during $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ reduction by sodium dithionite for different $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$ ratios, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0.05 \text{ mol/dm}^3$, $\text{pH}_0 \approx 7$, $t \approx 20^\circ\text{C}$

W kolejnych pomiarach stosunek stężeń $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$ przyjęto za równy 0,3:1. Umożliwiło to także obserwację zabarwienia roztworu, ponieważ już przy stosunku stężeń $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$ równym 0,6:1 następowało całkowite odbarwienie roztworu w pierwszych sekundach pomiaru.

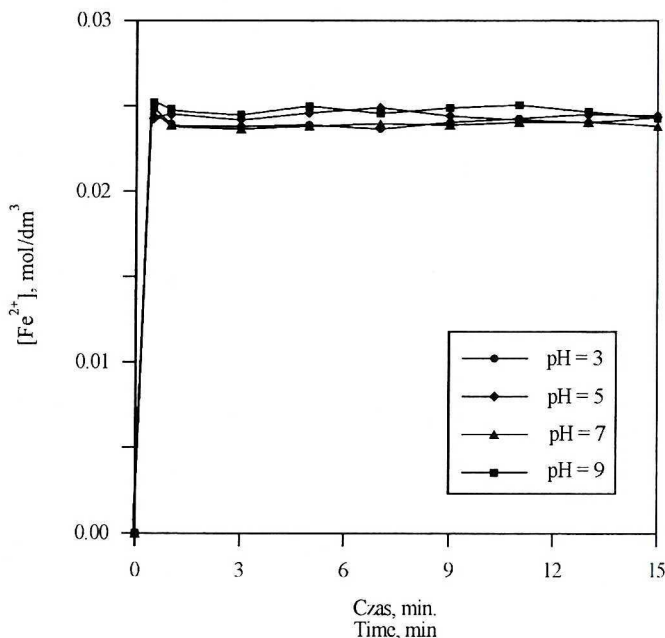
Na rysunku 3 przedstawiono wpływ temperatury na szybkość redukcji $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ ditioninem sodowym. Po dodaniu ditioninu sodowego do kompleksu żelaza(III) roztwór w reaktorze miał rdzawe zabarwienie, które dla coraz wyższych temperatur początkowych przechodziło w jaśniejszy, bardziej pomarańczowy odcień. Ponieważ reakcja ta biegła błyskawicznie, a ditionin sodowy był w niedomiarze w stosunku do kompleksu żelaza (0,3:1) więc cała jego ilość przereagowała, a odpowiedni otrzymany kolor pozostawał niezmienny do końca prowadzonych pomiarów. Obserwowano niewielki wzrost stężenia jonów Fe^{2+} dla temperatur 40 i 60°C w odniesieniu do temperatury 20°C. Dla temperatury 80°C zauważono nieco niższe wartości stężenia Fe^{2+} niż w temperaturach 40 i 60°C. Wartość pH roztworu redukcyjnego dla pomiarów w temperaturach 60 i 80°C nieznacznie malała: odpowiednio od 7,07 do 7,03 i od 6,76 do 6,66, zaś w temperaturach 20 i 40°C utrzymywała się praktycznie na stałym poziomie, odpowiednio 7,07 i 6,96.



Rys. 3. Wpływ temperatury na zależność stężenia jonów żelaza(II) od czasu podczas redukcji $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ ditioninem sodowym, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,3:1$, $\text{pH}_0 \approx 7$
 Time courses of Fe^{2+} concentration during $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ reduction by sodium dithionite for different temperatures, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,3:1$, $\text{pH}_0 \approx 7$

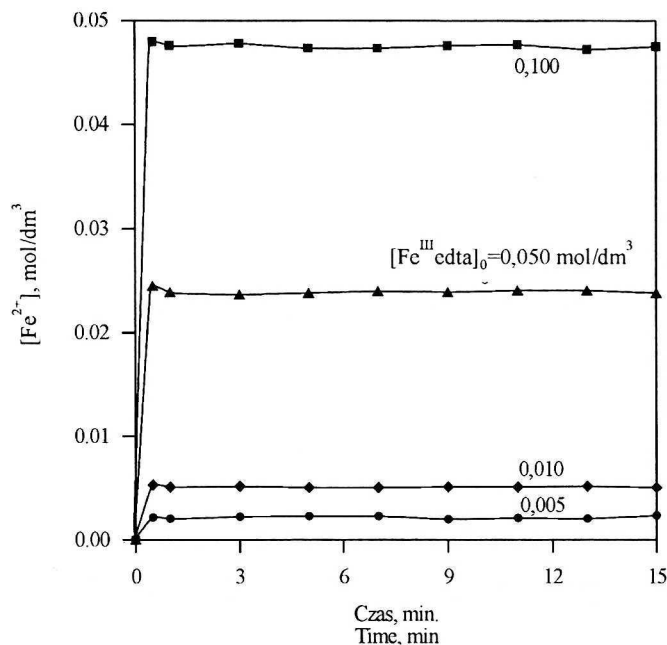
Na rysunku 4 przedstawiono dane doświadczalne przedstawiające wpływ początkowej wartości pH roztworu na kinetykę redukcji $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ ditioninem sodowym. Po zmieszaniu reagentów otrzymano: w środowisku kwaśnym ($\text{pH} \approx 3$ i 5) żółtobrazowy roztwór,

w obojętnym ($\text{pH} \approx 7$) – rdzawy, zaś w alkalicznym ($\text{pH} \approx 9$) – buraczkowy. Zabarwienia takie pozostały niezmiennie do końca pomiarów. Zarówno dla środowiska kwaśnego, obojętnego, jak i alkalicznego procesy redukcji miały podobny przebieg – następowała momentalna redukcja Fe^{3+} do Fe^{2+} do wartości $0,024 \div 0,025 \text{ mol/dm}^3$, która utrzymywała się do końca obserwacji (15 minut). Jedynie dla pomiarów wykonanych przy $\text{pH} \approx 3$ obserwowano obniżenie się wartości pH o 0,1 jednostki. W pozostałych przypadkach wartość końcowa i początkowa pH różniła się o $0,01 \div 0,02$ jednostki.



Rys. 4. Wpływ pH na zależność stężenia jonów żelaza(II) od czasu podczas redukcji Fe^{III} edta ditioninem sodowym, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,3:1$, $t \approx 20^\circ\text{C}$
 Time courses of Fe^{2+} concentration during Fe^{III} edta reduction by sodium dithionite for different pH ,
 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0 = 0,3:1$, $t \approx 20^\circ\text{C}$

Rysunek 5 przedstawia wyniki kinetyki redukcji Fe^{III} edta ditioninem sodowym dla różnych początkowych wartości stężeń kompleksu $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$. Przez cały czas trwania pomiaru roztwór po dodaniu ditioninu sodowego miał: jasnożółte zabarwienie przy stężeniu kompleksu żelaza(III) równym $0,005 \text{ mol/dm}^3$, żółtozielone dla stężenia $0,01$, rdzawy dla stężenia $0,05$ i ciemnoczerwone przy wartości stężenia $0,1$. Zauważono skokowy wzrost stężenia Fe^{2+} dla różnych wartości $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$ proporcjonalny do początkowego stężenia tego kompleksu. We wszystkich pomiarach następowała natychmiastowa redukcja żelaza(III) do poziomu około 50% $[\text{Fe}^{2+}]_0$. Takie stężenie nie zmieniało się do końca obserwacji (15 min.). Wartości pH podczas trwania pomiarów zmieniały się w bardzo małym zakresie: dla stężenia $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}]_0$ równego $0,005 \text{ mol/dm}^3$ z 7,01 na 6,97, dla stężenia $0,01$ z 7,08 na 7,09, dla stężenia $0,05$ z 7,08 na 7,07 oraz dla stężenia $0,1$ z 7,06 na 7,04.



Rys. 5. Zależność stężenia żelaza(II) od czasu podczas redukcji Fe^{III} edta ditioninem sodowym dla różnych stężeń początkowych Fe^{III} edta, [Na₂S₂O₄]₀/[Fe^{III} edta]₀ = 0,3:1, pH₀ ≈ 7, t ≈ 20°C

Time courses of Fe²⁺ concentration during Fe^{III} edta reduction by sodium dithionite for different Fe^{III} edta, [Na₂S₂O₄]₀/[Fe^{III} edta]₀ = 0.3:1, pH₀ ≈ 7, t ≈ 20°C

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania szybkości procesu redukcji jonów Fe^{III} edta przez ditionin sodowy Na₂S₂O₄ wykazywały, że momentalnie redukowało on Fe^{III} edta do Fe^{II} edta. Wszystkie pomiary miały analogiczny przebieg, co przedstawiono na rysunkach 2 ÷ 5 w postaci zależności stężenia jonów żelaza(II) od czasu.

W przebadanym zakresie temperatur 20 ÷ 80°C, stwierdzono niewielki wpływ tego parametru na przebieg badanego procesu redukcji. Również wpływ początkowego pH roztworu był nieznaczny. Dla różnych wartości [Fe^{III} edta]₀ zauważono skokowy wzrost stężenia Fe²⁺ proporcjonalny do początkowego stężenia tego kompleksu. Podobnie dla różnych wartości stosunku stężeń początkowych reagentów – następował skokowy wzrost stężenia Fe²⁺ proporcjonalny do początkowej wartości [Na₂S₂O₄]₀/[Fe^{III} edta]₀.

Wartości pH zmieniały się w trakcie trwania pomiarów w bardzo małym zakresie.

LITERATURA

- [1] Bistróż S., B. Dziechciarzyk, J. Laskowski, T. Suchecki, S. Wąder: *Sposób usuwania tlenu azotu z gazów przemysłowych*, Patent RP nr P-282141 z 2 grudnia 1992.
- [2] Bistróż S., B. Dziechciarzyk, T. Suchecki: *Redukcja Fe³⁺ edta hydrazyną*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, **1**, 201–204 (1992).

- [3] Ciechanowicz J.E., C.E. Dene, W. DePriest, R. Gaikwad, J. Jarwis: *Engineering Evaluation of Combined NO_x/SO_2 Controls for Utility Application*, EPRI/EPA/DOE 1991 SO_2 Control Symposium, Washington D.C., December 3–6, 1991.
- [4] Dziechciarzyk B., H. Kumazawa, T. Suchecki: *Przemiany jonów żelaza podczas absorpcji NO w wodnych roztworach Fe^{2+} edta Na_2SO_3* , [w:] I Międzynarodowa Konferencja Naukowa pt: Teoria i Praktyka Ochrony Powietrza, Zabrze-Ustroń, 11–13 czerwca 1996, IPIŚ PAN, Zabrze 1996, 691–739.
- [5] Dziechciarzyk B., S. Bistrzeń: *Oznaczanie żelaza(II) i żelaza(III) w roztworach kompleksów kwasu etylenodiaminotetraoctowego i tlenku żelaza*, *Chemia analityczna*, **36/1**, 571–578 (1991).
- [6] Dziechciarzyk B.: Kontrola analityczna roztworów absorpcyjnych zawierających hydrazynę w chelatowej metodzie wspólnego usuwania tlenków azotu i siarki, *Archiwum Ochrony Środowiska*, **26/2**, 153–162 (2000).
- [7] Dziechciarzyk B.: *Kontrola analityczna roztworów absorpcyjnych zawierających hydrazynę w chelatowej metodzie wspólnego usuwania tlenków azotu i siarki*, [w:] I Międzynarodowa Konferencja Naukowa pt: Teoria i Praktyka Ochrony Powietrza, Zabrze-Ustroń, 11–13 czerwca 1996, IPIŚ PAN, Zabrze 1996, 135–144.
- [8] Suchecki T.T., E. Sada, H. Kumazawa: *Reduction of Fe^{III} EDTA by sulfite at boiling temperature*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2201–2204 (1991).
- [9] Suchecki T.T., H. Kumazawa: *Application of Hydrazine to Regeneration of Post-Absorption Solutions in Combined SO_2/NO_x Removal from Flue Gases by a Chelate Method*, [in:] *Separation Technology*, ed. E.F. Vasant, Elsevier, Amsterdam 1994, 763–771.
- [10] Tu M.D., S.G. Chang: *Chemistry of a flue gas combined NO_x and SO_2 scrubber employing ferrous cysteine additives*, *Environmental Progress*, **6**, 51–56 (1987).

Wpłynęło: 14 grudnia 2001, zaakceptowano do druku: 28 marca 2002.