

УДК 542.06; 544.77

## КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ КОЛЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

**Мачехина Ксения Игоревна,**

канд. техн. наук, ассистент кафедры общей и неорганической химии  
Института физики высоких технологий ТПУ,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: mauthksu@yandex.ru

**Шиян Людмила Николаевна,**

канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии  
Института физики высоких технологий ТПУ,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: lshiy@rambler.ru

*Исследование процесса деструкции коллоидных соединений железа с целью определения кинетических параметров является актуальным для технологий водоподготовки.*

**Цель работы:** исследовать кинетику процесса деструкции коллоидных соединений железа при взаимодействии с диоксидом углерода для оценки возможности практической реализации данного способа в технологиях водоподготовки.

**Методы исследования:** фотоколориметрия, хроматография, рН-метрия, титриметрия.

**Результаты:** Исследован процесс деструкции коллоидных соединений железа при взаимодействии с диоксидом углерода, который включает три стадии: стадию абсорбции диоксида углерода, деструкции коллоидных соединений с последующим самопроизвольным осаждением железа в виде гидроксида железа (III) и десорбции диоксида углерода из раствора. Экспериментально установлено время абсорбции диоксида углерода коллоидным раствором железа, которое составляет 30 секунд, время деструкции коллоидных соединений железа составляет 120 мин., и время десорбции диоксида углерода при различных способах обработки раствора. Показана определяющая роль органических веществ гумусового происхождения и соединений кремния в деструкции коллоидных соединений железа, дестабилизация которых при  $\text{pH}=4,5$  позволяет развиваться коагуляционным процессам с образованием осадка в виде гидроксида железа (III). Определена энергия активации стадии деструкции коллоидных соединений, которая составляет 37,0 кДж/моль. Полученное значение энергии активации говорит о том, что процесс деструкции коллоидных соединений железа с образованием твердой фазы протекает в переходной области, т. е., наряду с диффузионными затруднениями, процесс лимитируется и протеканием собственно химической реакции между диоксидом углерода и коллоидными соединениями железа.

### **Ключевые слова:**

Коллоидные соединения железа, диоксид углерода, кинетические параметры процесса деструкции, подземные воды.

Подземные воды северных регионов Западной Сибири характеризуются повышенным содержанием железа, кремния и органических веществ [1, 2]. Это связано с геологией распространения вышеперечисленных компонентов в подземных водах [3, 4]. Установлено, что при водоподготовке в процессе аэрации подземных вод наблюдается образование коллоидных соединений железа, что значительно снижает производительность используемых установок [5, 6]. Образованию устойчивой коллоидной системы способствует наличие в подземных водах гуминовых веществ и соединений кремния. Определены факторы, влияющие на устойчивость коллоидных соединений железа: заряд частиц, действие электролитов и рН среды [7]. На основании установленного фактора о влиянии рН среды на устойчивость коллоидных соединений железа предложен способ их удаления путем снижения рН раствора до значения 4,5 с использованием экологически безопасного диоксида углерода [8]. В работе [1] показано, что снижение рН раствора приводит к деструкции защитного слоя, состоящего из кремнийорганических веществ на поверхности  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , с последующей коагуляцией  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Возможность использования данного способа была подтверждена термодинамическими

расчетами [9], но для практической реализации необходимо исследовать кинетические параметры процесса.

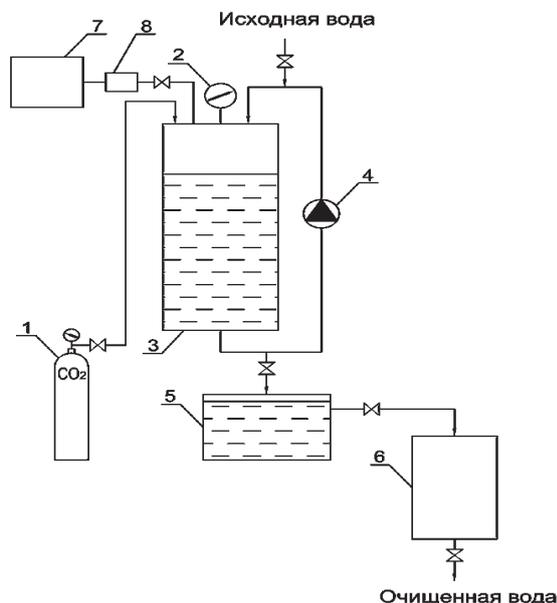
Целью работы является исследование кинетики процесса деструкции коллоидных соединений железа при взаимодействии с диоксидом углерода для оценки возможности практической реализации данного способа в технологиях водоподготовки.

### **Методики эксперимента**

Для приготовления модельного раствора, содержащего коллоидные соединения железа, по методике, приведенной в работе [10–12], использовали реактивы  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  марки «ч.д.а.», дистиллированную воду и органические вещества, выделенные из торфяных болот Томской области. Концентрацию органических веществ оценивали по содержанию растворенного органического углерода – DOC (Dissolved Organic Carbon) с помощью анализатора общего органического углерода «Sievers 820». Содержание общего железа в растворе определяли фотоколориметрически согласно ПНД Ф 14.1:2:4.50–96, содержание железа (II) определяли согласно методике, приведенной в работе [13], содержание кремния – по РД 52.24.433–2005 с помощью прибора КФК-3. Водородный показатель из-

меряли с использованием многофункционального аппарата WTW Multiline P4.

Для исследования кинетических параметров деструкции коллоидных соединений железа в лаборатории № 12 Института физики высоких технологий ТПУ создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема лабораторной установки для удаления коллоидных соединений железа из раствора: 1) баллон с диоксидом углерода; 2) манометр; 3) реактор смешения диоксида углерода с обрабатываемым раствором; 4) циркуляционный насос; 5) отстойник; 6) фильтр; 7) вакуумный насос; 8) водяная ловушка

**Fig. 1.** Diagram of laboratory facility for removing iron colloid substances from solution: 1) carbon dioxide cylinder; 2) manometer; 3) reactor of mixing carbon dioxide with work solution; 4) circulating pump; 5) separating tank; 6) filter; 7) vacuum pump; 8) water trap

Модельный раствор объемом 3,5 л поступал в реактор – 3, из которого предварительно откачивали воздух за счет разрежения, создаваемого вакуумным насосом – 7, перемешивали с помощью циркуляционного насоса – 4 при атмосферном давлении в течение 2 минут, и этот раствор принимали за исходную пробу. Диоксид углерода поступал в реактор из баллона – 1 (ГОСТ 949–73). В реакторе устанавливалось давление ( $P_1$ ), характеризующее общее давление в системе, равное парциальному давлению диоксида углерода в начальный момент времени. После абсорбции диоксида углерода в реакторе устанавливалось давление ( $P_2$ ).

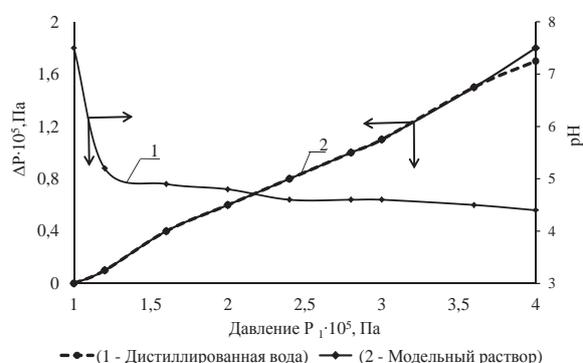
### Результаты и их обсуждение

Процесс деструкции коллоидных соединений железа происходит при снижении pH раствора до значения 4,5 в результате абсорбции диоксида углерода с образованием угольной кислоты. При этом создается углекислотное равновесие, которое можно представить следующей реакцией:



Процесс поглощения диоксида углерода раствором сопровождается физической и химической абсорбцией. Обе стадии играют существенную роль в процессе деструкции коллоидных соединений железа. На стадии физической абсорбции создаются условия, необходимые для протекания химической абсорбции, приводящей к образованию угольной кислоты и снижению pH раствора. Согласно принципу Ле-Шателье [14, 15] для увеличения выхода угольной кислоты по реакции (1) и более интенсивного снижения pH раствора необходимо увеличить парциальное давление диоксида углерода.

На рис. 2 показано изменение pH и  $\Delta P$  раствора при обработке диоксидом углерода в зависимости от общего давления  $P_1$  в реакторе абсорбции, где  $\Delta P = P_1 - P_2$ , а  $P_2$  характеризует конечное давление в системе.



**Рис. 2.** Изменение pH и давления ( $\Delta P$ ) от общего давления в реакторе абсорбции диоксида углерода: 1) дистиллированная вода; 2) модельный раствор

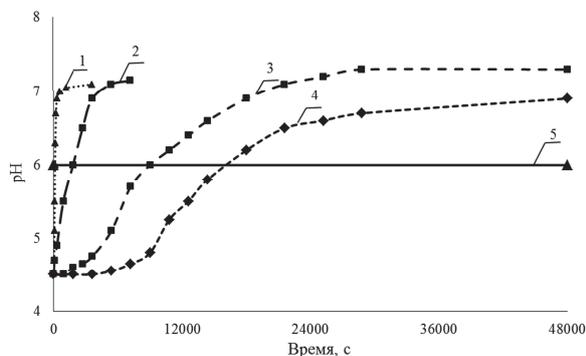
**Fig. 2.** Change of pH and pressure ( $\Delta P$ ) in comparison with total pressure in the reactor of carbon dioxide adsorption: 1) distilled water; 2) standard solution

Из рис. 2 видно, что снижение pH раствора до значения 4,5 происходит при давлении  $2 \cdot 10^5$  Па, но для деструкции коллоидных соединений железа этого давления недостаточно. Дальнейшее повышение давления до  $4 \cdot 10^5$  Па приводит к протеканию химического взаимодействия образующейся угольной кислоты с коллоидными соединениями железа, что сопровождается увеличением  $\Delta P$  в сравнении с экспериментами на дистиллированной воде. Полученное расхождение неслучайно и наблюдалось каждый раз при повторении экспериментов. Установленная разница в давлении показывает, что в растворе происходит более интенсивное поглощение диоксида углерода вследствие химического взаимодействия с коллоидной системой. Экспериментально установлено время абсорбции диоксида углерода, которое составляет 30 секунд.

Процесс деструкции коллоидных соединений сопровождается двумя стадиями, которые протекают одновременно. Первая стадия – десорбция диоксида углерода, приводящая к увеличению pH

раствора до первоначального значения, и вторая стадия – деструкция коллоидных соединений железа с образованием осадка в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

На рис. 3 показана зависимость изменения pH раствора при разных способах удаления диоксида углерода. Для удаления  $\text{CO}_2$  из раствора в работе использовали принудительные методы, такие как аэрирование, вакуумирование, нагревание до  $50^\circ\text{C}$  и самопроизвольное удаление.

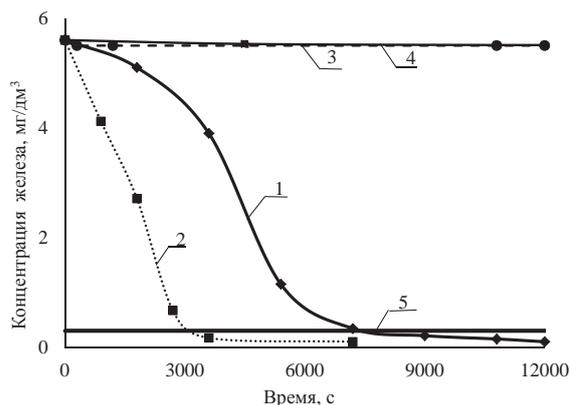


**Рис. 3.** Зависимость изменения pH от времени отстаивания при разных способах удаления диоксида углерода из раствора: 1) аэрирование; 2) вакуумирование; 3) нагревание до  $50^\circ\text{C}$ ; 4) самопроизвольно; 5) минимальное значение предельно допустимой концентрации водородных ионов в растворе

**Fig. 3.** Dependence of pH change on sedimentation time at different ways of carbon dioxide removal from solution: 1) aeration; 2) evacuation; 3) heating to  $50^\circ\text{C}$ ; 4) spontaneously; 5) minimum value of maximum permissible concentration of hydrogen ions in solution

Одновременно с восстановлением pH раствора наблюдали процесс образования осадка в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  по изменению концентрации железа в растворе от времени отстаивания. На рис. 4 приведена зависимость изменения концентрации железа в растворе от способа удаления  $\text{CO}_2$ .

Сравнение зависимостей, приведенных на рис. 3 и 4, показывает, что наиболее быстрое увеличение pH раствора до значения 6, что соответствует нижнему пределу ПДК, происходит при аэрировании и вакуумировании (60...300 секунд). Это связано с тем, что высокая эффективность удаления диоксида углерода из раствора достигается созданием разности парциальных давлений углекислого газа в растворе и над раствором, благодаря разрежению (рис. 2). Из рис. 4 видно, что при аэрировании и вакуумировании эффективность удаления коллоидных соединений железа крайне низкая, так как увеличение pH до значения 6 происходит в течение 60...300 секунд и этого времени недостаточно для дестабилизации гуминовых веществ в кислой среде. Наиболее эффективное удаление коллоидных соединений железа происходит при нагревании, что связано с влиянием температуры на скорость образования  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . При этом время удаление коллоидных соединений железа из раствора составляет около 3000 секунд.



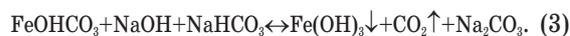
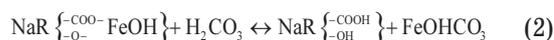
**Рис. 4.** Зависимость изменения концентрации железа в растворе от способа удаления диоксида углерода из раствора: 1) аэрирование; 2) вакуумирование; 3) нагревание до  $50^\circ\text{C}$ ; 4) самопроизвольно; 5) предельно допустимая концентрация

**Fig. 4.** Dependence of change in iron concentration in solution on ways of carbon dioxide removal from solution: 1) aeration; 2) evacuation; 3) heating to  $50^\circ\text{C}$ ; 4) spontaneously; 5) the maximum permissible concentration

Таким образом, экспериментально установлено, что процесс деструкции коллоидных соединений железа при использовании диоксида углерода лимитируется стадией удаления коллоидных соединений железа из раствора в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Для лимитирующей стадии процесса деструкции была рассчитана энергия активации, позволяющая определить область протекания процесса и подобрать аппаратное оформление для практической реализации этого способа в технологиях очистки подземных вод, содержащих примеси в коллоидном состоянии.

Деструкция коллоидных соединений железа является гетерогенным процессом, протекает на поверхности коллоидной частицы в адсорбционном слое и описывается следующими последовательными реакциями:



Приведенные реакции являются топохимическими и протекают на границе раздела фаз с образованием нерастворимого  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  благодаря дестабилизации гуминовых соединений, образующих диффузионный слой на поверхности  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . В виду того, что концентрация железа в растворе в процессе деструкции остается постоянной, то использовать закон действующих масс в этом случае невозможно. Для таких случаев рекомендуется скорость реакции выражать через степень превращения, что позволяет использовать уравнение Ерофеева–Аврама или Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича [16, 17]:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (4)$$

где  $\alpha$  – степень превращения вещества;  $k$  – постоянная, определяющая константу скорости реакции;  $\tau$  – время контакта, мин.

Константа скорости реакции, согласно поправке Саковича [16], выражается уравнением:

$$K = n \cdot \kappa^{1/n}, \quad (5)$$

где  $n$  – порядок реакции.

Для определения константы скорости реакции, согласно поправке Саковича, были проведены эксперименты по влиянию температуры на реакцию деструкции в интервале 6...30 °С. Минимальное значение выбранного интервала обусловлено температурой подземных вод. Исходная концентрация коллоидного железа в растворе составляла 5,6 мг/л.

Двойное логарифмирование уравнения (4) позволило получить следующее математическое выражение:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = n \cdot \lg \tau + \lg \kappa + \lg(lge), \quad (6)$$

где  $\lg \kappa + \lg(lge) = B$ .

По зависимости, построенной в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$ , согласно уравнению (6), по тангенсу угла наклона определен порядок реакции  $n = \text{tg} \beta = 3$ . Полученный порядок реакции является формальным [18–20]. В действительности, процесс деструкции протекает намного сложнее, чем он представлен реакциями (2) и (3). Кроме того, образование угольной кислоты, участвующей в реакции (2), является обратимым процессом, что также усложняет рассматриваемую систему. Полученный порядок реакции необходим для определения константы скорости процесса формирования твердой фазы.

Для определения величины  $\lg \kappa$  из зависимости, построенной в координатах  $\lg[-1(1-\alpha)] - \lg \tau$ , необходимо экстраполировать прямую до пересечения с осью ординат, что позволяет определить константу  $B$ , которая соответствует точке пересечения с осью ординат.

Используя уравнение (7), определяем  $\lg \kappa$ :

$$\lg \kappa = B - \lg(lge). \quad (7)$$

Полученные значения  $\lg \kappa$ , в соответствии с уравнением (7), позволяют определять константу скорости реакции в зависимости от температуры по уравнению (5). После логарифмирования уравнения (5) был определен логарифм константы скорости ( $\lg K$ ):

$$\lg K = \lg n + 1/n \cdot \lg \kappa. \quad (8)$$

Результаты расчетов, согласно уравнению (8) представлены в таблице.

Используя данные, приведенные в таблице, была определена константа скорости процесса формирования твердой фазы в виде нерастворимого  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  по уравнению (9).

$$K = K_0 \cdot e^{E/RT}, \quad (9)$$

$$E = \frac{R \cdot \text{tg} \alpha}{\text{tge}} = 2,303 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha, \quad (10)$$

где  $E$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

**Таблица.** Зависимость константы скорости реакции осаждения железа от температуры

**Table.** Dependence of iron precipitation speed constant on temperature

$t, ^\circ\text{C}$	$B$	$\lg \kappa$	$\kappa$	$K$	$\lg K$	$T, ^\circ\text{K}$	$1/T \cdot 10^{-3}$
6	-7,65	-7,33	$4,7 \cdot 10^{-8}$	0,011	-1,965	279	3,584
14	-7,33	-7,01	$9,7 \cdot 10^{-8}$	0,014	-1,869	287	3,484
22	-6,44	-6,12	$7,5 \cdot 10^{-7}$	0,022	-1,664	295	3,389
30	-6,19	-5,86	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,033	-1,479	303	3,300

Согласно уравнению (10) для интервала температур 6...30 °С рассчитана энергия активации, которая составила 37,0 кДж/моль. Полученное значение энергии активации говорит о том, что процесс деструкции коллоидных соединений железа с образованием твердой фазы протекает в переходной области, т. е., наряду с диффузионными затруднениями, процесс лимитируется и протеканием собственно химической реакции (3).

#### Выводы

1. Исследован процесс деструкции коллоидных соединений железа при взаимодействии с диоксидом углерода, который включает стадию абсорбции  $\text{CO}_2$ , деструкцию коллоидных соединений с последующим самопроизвольным осаждением в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и десорбцию  $\text{CO}_2$  из раствора.
2. Установлено время абсорбции диоксида углерода коллоидным раствором железа, которое составляет 30 секунд, время деструкции коллоидов – 120 мин.
3. Показана определяющая роль гуминовых веществ и соединений кремния в деструкции коллоидных соединений, дестабилизация которых при  $\text{pH}=4,5$  позволяет развиваться коагуляционным процессам с образованием осадка в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
4. Определена энергия активации стадии деструкции коллоидных соединений, которая составляет 37,0 кДж/моль, что указывает на одновременное лимитирование этой стадии за счет диффузии диоксида углерода и химической реакции его взаимодействия с коллоидными соединениями железа.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мачехина К.И. Процесс очистки подземных вод от коллоидных соединений железа и его аппаратное оформление: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2013. – 20 с.
2. Тропина Е.А. Аппаратурно-технологическая система получения питьевой воды из подземных источников Западно-Сибир-

ского региона: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 20 с.

3. Видяйкина Н.В. Обеспечение экологической безопасности при использовании сельским населением подземных вод для питьевых целей на примере Томской области и Ханты-Мансийского автономного округа: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2010. – 153 с.

4. Ермашова Н.А. Геохимия подземных вод зоны активного водообмена Томской области в связи с решением вопросов водоснабжения и охраны: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 1998. – 44 с.
5. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, Н.В. Видяйкина, Ф.Х. Фриммел, Г. Метревели // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 6. – С. 27–31.
6. Цветность подземных вод Западно-Сибирского региона / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, П.А. Хряпов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 54–58.
7. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. Устойчивость коллоидов железа в природных водах // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 7. – С. 1182–1185.
8. Способ очистки подземных вод от устойчивых форм железа: пат. 2492147 Рос. Федерация. № 2011150372/05; заявл. 09.12.2011; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 25. – 4 с.
9. Удаление коллоидов железа из подземных вод с использованием диоксида углерода / К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, В.В. Коробочкин, А.П. Смирнов, Д.А. Войно // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 50–53.
10. Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах / Л.В. Сериков, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, П.А. Хряпов, Г.Г. Савельев, Г. Метревели, М. Делай // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 28–34.
11. Colloid Stability of Iron Compounds in Groundwater of Western Siberia / L.N. Shiyann, E.A. Tropina, K.I. Machekhina, E.N. Gryaznova, V.V. An // SpringerPlus. – 2014. – V. 3. DOI: 10.1186/2193-1801-3-260, <http://www.springerplus.com/content/3/1/260>.
12. Способ приготовления модельного коллоидного раствора: пат. 2502556 Рос. Федерация. № 20121296/10; заявл. 12.07.2012; опубл. 27.12.2013, Бюл. № 31. – 4 с.
13. Способ определения железа в воде: пат. 2216019 Рос. Федерация. № 20021217/05; заявл. 06.08.2002; опубл. 10.11.2003, Бюл. № 31. – 4 с.
14. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2009. – 557 с.
15. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Юрайт, 2010. – 886 с.
16. Безденежных А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. – М.: Химия, 1973. – 263 с.
17. Куликова М.В. Устранение временной жесткости воды аммиачным способом в аппаратах интенсивного перемешивания: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2011. – 19 с.
18. Семюхин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 351 с.
19. Краснова К.С. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1995. – 319 с.
20. Денисов Е.Т. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 568 с.

Поступила 18.07.2014 г.

UDC 542.06; 544.77

## KINETICS OF IRON COLLOID SUBSTANCE DESTRUCTION WHILE INTERACTING WITH CARBON DIOXIDE

**Kseniya I. Machekhina,**

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk,  
Lenin avenue, 30. E-mail: mauthksu@yandex.ru

**Lyudmila N. Shiyann,**

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk,  
Lenin avenue, 30. E-mail: lshiyann@rambler.ru

*The study of iron colloid substance destruction in order to obtain the kinetic parameters is relevant for water treatment technologies. The aim of the research is to study the kinetics of iron colloid substance destruction influenced by carbon dioxide for practical use of this method in water treatment technologies for water purification step.*

**Methods:** photocolorimeter, chromatography, pH-meter, titrometry.

**Results:** The authors have investigated iron colloid substance destruction while interacting with carbon dioxide. The process consists of the carbon dioxide absorption, destruction of colloid substances followed by spontaneous precipitation of a  $Fe(OH)_3$  and desorption of  $CO_2$  from the solution. It was ascertained that the time of carbon dioxide absorption by iron colloid solution is 30 seconds, while destruction of colloids is 120 min; the time of  $CO_2$  desorption at different ways of processing solution was determined. The paper shows the defining role of organic humic substances and silicon compounds in destruction of iron colloid substances. Their destabilization at pH of 4,5 allows coagulation occurrence to form a precipitate in the form of iron hydroxide (III). The activation energy of colloid substance destruction is 37,0 kJ/mol. It indicates the simultaneous limitation of this step due to the carbon dioxide diffusion and chemical reaction of its interaction with iron colloid substances.

**Key words:**

Kinetics, iron colloid substances, carbon dioxide, groundwater.

*The topic of the paper is 7.1326.2014.*

## REFERENCES

1. Machekhina K.I. *Protses ochistki podzemnykh vod ot kolloidnykh soedineniy zheleza i ego apparaturnoe oformlenie. Avtoreferat dis. kand. nauk* [The process of cleaning groundwater from iron colloidal substances and its hardware design. Cand. Diss. abstract]. Tomsk, 2013. 20 p.
2. Tropina E.A. *Appaturno-tehnologicheskaya sistema polucheniya pitevoy void iz podzemnykh istochnikov Zapadno-Sibirskogo regiona* [Hardware-technological system of obtaining drinking water from underground sources of the West Siberian region. Cand. Diss. abstract]. Tomsk, 2007. 20 p.
3. Vidyaykina N.V. *Obespechenie ekologicheskoy bezopasnosti pri ispolizovanii selskim naseleniem podzemnykh vod dlya pitevykh tseley na primere Tomskoy oblasti i Khanty-Mansiyskogo avonovno-go okruga. Diss. Kand. nauk* [Ensuring environmental safety when using groundwater by rural population for drinking purposes by the example of Tomsk region and Khanty-Mansi Autonomous region. Cand. Diss.]. Tomsk, 2010. 753 p.
4. Ermashova N.A. *Geokhimiya podzemnykh vod zony aktivnogo vodoobmena Tomskoy oblasti v svyazi s resheniem voprosov vodonabzheniya i okhrany* [Geochemistry of groundwater zone of active water exchange of the Tomsk region in connection with the solving the problems of water supply and protection. Cand. Diss. abstract]. Tomsk, 1998. 44 p.
5. Serikov L.V., Shiyan L.N., Tropina E.A., Vidiaykina N.V., Frimmel F.H., Metreveli G. *Kolloidnye sistemy podzemnykh vod Zapadno-Sibirskogo regiona* [Colloid systems of groundwater of the West Siberian region]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2006, vol. 309, no. 6, pp. 27–31.
6. Serikov L.V., Shiyan L.N., Tropina E.A., Khryapov P.A. *Tsvetnost podzemnykh vod Zapadno-Sibirskogo regiona* [Chromaticity of groundwater of the West Siberian region]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 314, no. 3, pp. 54–58.
7. Machekhina K.I., Shiyan L.N., Tropina E.A. *Ustoychivost kolloidov zheleza v prirodnykh vodakh* [Stability of iron colloids in natural waters]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 7, pp. 1182–1185.
8. Shiyan L.N., Machekhina K.I., Smirnov A.P., Voyno D.A. *Sposob ochistki podzemnykh vod ot ustoychivyykh form zheleza* [A method of purifying groundwater from sustainable forms of iron]. Patent RF, no. 2492147, 2011.
9. Machekhina K.I., Shiyan L.N., Korobochkin V.V., Smirnov A.P., Voyno D.A. *Udalenie kolloidov zheleza iz podzemnykh vod s ispolzovaniem dioksida ugleroda* [Iron colloids removal from groundwater using carbon dioxide]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 50–53.
10. Serikov L.V., Shiyan L.N., Tropina E.A., Khryapov P.A., Saveliyev G.G., Metreveli G., Delay M. *Kolloidno-khimicheskie svoystva soedineniy zheleza v prirodnykh vodakh* [Colloid-chemical properties of iron substances in natural waters]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, vol. 316, no. 3, pp. 28–34.
11. Shiyan L.N., Tropina E.A., Machekhina K.I., Gryaznova E.N., An V.V. *Colloid Stability of Iron Compounds in Groundwater of Western Siberia*. *SpringerPlus*, 2014, vol. 3. DOI: 10.1186/2193-1801-3-260, <http://www.springerplus.com/content/3/1/260>.
12. Shiyan L.N., Tropina E.A., Machekhina K.I., Griaznova E.N., Vlasov V.A. *Sposob prigotovleniya modelnogo kolloidnogo rastvora* [Method of preparing a model colloid solution]. Patent RF, no. 2502556, 2012.
13. Serikov L.V., Tropina E.A., Shiyan L.N. *Sposob opredeleniya zheleza v vode* [A method for identifying iron in water]. Patent RF, no. 2216019, 2003.
14. Korovin N.V. *Obshchaya khimiya* [General Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2009. 557 p.
15. Glinka N.L. *Obshchaya khimiya* [General Chemistry]. Moscow, Urayt Publ., 2010. 886 p.
16. Bezdenezhnykh A.A. *Inzhenernye metody sostavleniya uravneniy skorostey reaktsiy i rascheta kineticheskikh konstant* [Engineering methods for the reaction rate equations and calculation of kinetic constants]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 263 p.
17. Kulikova M.V. *Ustranenie vremennoy zezkosti vody amiachnym sposobom v apparatakh intensivnogo peremeshivaniya. Aftoreferat Kand. Dis.* [Elimination of water temporary hardness by ammonia method in intensive mixing devices. Cand. Diss. abstract]. Tomsk, 2011. 19 p.
18. Semiokhin I.A., Strakhov B.V., Osipov A.I. *Kinetika khimicheskikh reaktsiy* [Kinetics of Chemical Reactions]. Moscow, MSU Press, 1995. 351 p.
19. Krasnova K.S. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1995. 319 p.
20. Denisov E.T. *Khimicheskaya kinetika* [Chemical kinetics]. Moscow, Khimiya Publ., 2000. 568 p.

Received: 18 July 2014.