

УДК 628.543:628.16.08

С.П. Высоцкий /д.т.н./

Автомобильно-дорожный институт

ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет» (Горловка)

Т.И. Степаненко

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры (Макеевка)

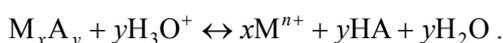
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СТЕПЕНЬ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ РАСТВОРА

Исследовано влияние рН раствора на растворимость железа, алюминия, меди, никеля и хрома. Выведены аналитические зависимости и приведена интерпретация причин повышения содержания железа на промышленных установках. Определены характеристики осаждения соединений железа из растворов в зависимости от концентрации кислоты и температуры раствора. Приведены аналитические зависимости, характеризующие влияние указанных факторов на процесс осаждения.

Ключевые слова: *тяжелые металлы, реagentный метод, сточные воды, известь.*

Тяжелые металлы относятся к одним из наиболее опасных соединений для здоровья человека и других биологических систем. Токсическое действие тяжелых металлов на живые организмы проявляется в виде изменений функционирования центральной и периферической нервной системы, внутренней секреции, системы кроветворения [1,2]. Попадание их в организмы инициирует злокачественные новообразования и нарушает работу аппарата наследственности. Присутствие в воде нескольких тяжелых металлов может усилить их токсическое действие в несколько раз [3]. Тяжелые металлы могут концентрироваться микроорганизмами, накапливаться в растениях, попадать в корм животных и по пищевой цепочке поступать в организм человека [4].

В общем виде содержание тяжелых металлов в водных растворах зависит от активности водородных ионов или рН раствора, константы диссоциации кислоты, полученной при гидролизе солей, и произведения растворимости осадка [5,6]. Растворимость металла для равновесия:



описывается уравнением:

$$P = \sqrt[x+y]{\frac{PP_{M_xA_y} \cdot [H_3O]^2y}{K_{H_3O}^y \cdot \left(\frac{y}{x}\right)^y}},$$

где $PP_{M_xA_y}$ – произведение растворимости соединения металла (М) с анионом (А); K_{H_3O} – константа диссоциации кислоты; y, x – стехиометрические коэффициенты.

Для двухосновной кислоты в знаменателе этой формулы ставят величину, которая равна произведению первой и второй ступени диссоциации этой кислоты, а для трехосновной, соответственно, первой, второй и третьей ступени.

Из первой приведенной формулы следует, что содержание металла в растворе определяется сложной зависимостью. Если значение константы диссоциации кислоты (K_{HA}) не намного меньше PP осадка, последний хорошо растворяется в кислотах (например, карбонаты, оксалаты и др.). В тех случаях, когда PP намного меньше K_{HA} , то растворимость осадков и, соответственно, содержание металла в растворе мало даже в растворах с высокой активностью водородных ионов.

Критическая или оптимальная величина активности водородных ионов (или, соответственно, рН) очень важна, так как даже незначительное изменение рН приводит к довольно большому изменению содержания металла в растворе [7]. На рис. 1 показано влияние рН на равновесное содержание металла [8].

Безопасность жизнедеятельности в большей мере зависит от качества основного продукта – воды, которую употребляют в чистом виде и в составе пищи. Как известно, алюминий, соединения которого применяются на городских уста-

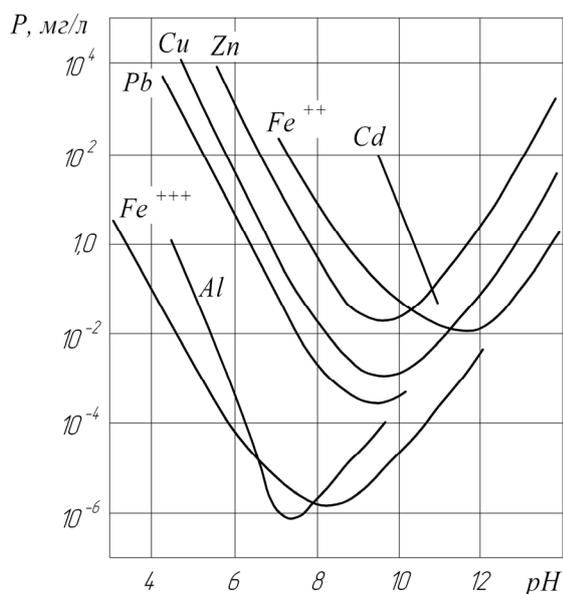


Рис. 1. Зависимость растворимости металлов от показателя рН

новках очистки природной воды для питьевых целей, является одной из основных причин возникновения болезни Альцгеймера. Изменение показателя рН на единицу в допустимых пределах нормами ВОЗ приводит к изменению содержания алюминия более чем в 11 раз. В промышленных установках, на предприятиях энергетики, химической и металлургической промышленности такие металлы как железо и медь являются одними из основных причин накипеобразования и коррозионных процессов на теплопередающих поверхностях. Соединения железа вызывают также необратимые загрязнения дорогостоящих ионообменных смол, что приводит к потере их служебных характеристик и к ухудшению экологических показателей водоочистных сооружений за счет увеличения сброса засоленных стоков в поверхностные водоемы.

В системах водоподготовки указанных выше предприятий при предочистке воды применяется, как правило, умягчение воды известью и коагуляция загрязнителей коллоидной степени дисперсности сернокислым железом. При изменении гидратной щелочности воды в пределах нормируемых величин от 0 до 0,3 мг-экв/л равновесное содержание железа изменяется в 25-30 раз.

Приведенные данные указывают на важность решения проблемы уменьшения содержания тяжелых металлов в водных растворах.

Для трехвалентных металлов (алюминий, железо) их содержание в растворе определяется суммой катионов:

$$P = [M(OH)_2^+] + [M(OH)^{2+}] + [M^{3+}].$$

Например, для соединений железа в идеальном растворе, когда присутствуют только ионы водорода и гидроксила, существуют также ионы Fe^{3+} , $Fe(OH)_2^+$ и $Fe(OH)^{2+}$. По закону электронейтральности:

$$[H^+] + [Fe(OH)_2^+] + 2[Fe(OH)^{2+}] + 3Fe^{3+} = [OH^-]. \quad (1)$$

Из справочных данных [5]:

$$\begin{aligned} PP_1 &= [Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 3,2 \cdot 10^{-38}, \\ PP_2 &= [Fe(OH)^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 2 \cdot 10^{-26}, \\ PP_3 &= [Fe(OH)_2^+] \cdot [OH^-] = 4,0 \cdot 10^{-17}, \\ [H^+] \cdot [OH^-] &= K_w = 1 \cdot 10^{-14}. \end{aligned}$$

Совместно с уравнением (1) получается пять уравнений с пятью неизвестными. Система является детерминированной и при подстановке в уравнение (1) значений отдельных составляющих, выраженных через $[OH^-]$, получается уравнение четвертой степени:

$$\begin{aligned} [OH^-]^4 - [K_w + PP_3] \cdot [OH^-]^2 - \\ - 2PP_2 \cdot [OH^-] - 3PP_1 = 0. \end{aligned}$$

При решении данного уравнения для рН=7 получается, что основным компонентом, определяющим содержание соединений железа в растворе является $[Fe(OH)_2^+] \approx 4 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Содержание всех составляющих в пересчете на железо составит примерно 0,02 мкг/л. По эксплуатационным данным систем водоподготовки содержание железа после предочистки воды составляет 75-150 мкг/л, т.е. больше указанного значения в 3500-7500 раз. Это обусловлено как отклонением рН от оптимальных значений, так и не полным окислением соединений двухвалентного железа, присутствующего в природной воде, в трехвалентное соединение. Так, для двухвалентного железа

$$\begin{aligned} PP_1 &= [Fe^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1 \cdot 10^{-15}, \\ PP_2 &= [FeOH^+] \cdot [OH^-] = 5 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

и соответствующее значение содержания железа равно примерно 1,245 мг/л при рН=9,38. Очевидно, что для снижения содержания железа в обрабатываемую воду необходимо в подавляющем большинстве случаев дозировать окислитель, например, хлорную известь.

Относительно большая трудоемкость по определению равновесного содержания металлов в

зависимости от рН указывает на целесообразность аналитического решения данной задачи. При этом важным с практической точки зрения является определение более точного влияния изменения рН вблизи области оптимальных значений этого показателя. Для отдельных металлов оптимальные значения показателя рН, при которых имеет место минимальное равновесное содержание этих металлов, изменяются в очень широких пределах от, примерно 7 для алюминия, до 11,2 для кадмия и 11,7 до двухвалентного железа (рис. 1). Таким образом, активность ионов водорода при этом изменяется более чем в 50 тысяч раз. Если для отдельных металлов среда в растворе является достаточно кислой для нахождения металла в виде моноиона, то для других этот уровень рН соответствует образованию в растворе определенных гидроксильных комплексов.

Обработка полученных авторами, а также из литературных источников [8,9], экспериментальных данных показала, что зависимость с высокой степенью корреляции (коэффициент регрессии на уровне 0,95-0,99) описывается следующим уравнением (рис. 2):

$$\lg \frac{C}{C_0} = a(pH - pH_{opt})^2 + b = a(\Delta pH)^2 + b,$$

где C и C_0 – соответственно, текущее значение равновесной концентрации металла и минимальное значение при оптимальном уровне рН, моль/л; pH и pH_{opt} – соответственно, текущее и оптимальное значение рН; ΔpH – разница текущего и оптимального значений рН.

При этом для соединений железа (Fe^{3+}):

$$\lg \frac{C}{C_0} = 0,52(\Delta pH)^{1,5};$$

для соединений меди (Cu^{2+}):

$$\lg \frac{C}{C_0} = 0,66(\Delta pH)^{1,5};$$

для соединений никеля (Ni^{2+}):

$$\lg \frac{C}{C_0} = 1,33(\Delta pH)^{1,5};$$

для соединений алюминия (Al^{3+}):

$$\lg \frac{C}{C_0} = 2,13(\Delta pH)^{1,04}.$$

Нетрудно убедиться, что разница уровней рН соответствует определенной активности водородных ионов.

Значения C_0 для отдельных металлов следующие: $Al^{3+}=8,91 \cdot 10^{-7}$; $Fe^{3+}=1,51 \cdot 10^{-6}$; $Cu^{2+}=1 \cdot 10^{-3}$; $Ni^{2+}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Отличие характера прямых для алюминия и хрома обусловлено более высокими амфотерными свойствами этих металлов.

Донецкий регион отличается высокой концентрацией металлургических производств, которые сосредоточены в таких городах как: Донецк, Макеевка, Енакиево, Харцызск и Мариуполь. Большое потребление воды и высокие концентрации загрязнителей (в основном соединений железа) в стоках, наряду с дефицитом пресной воды, вызывают острую необходимость

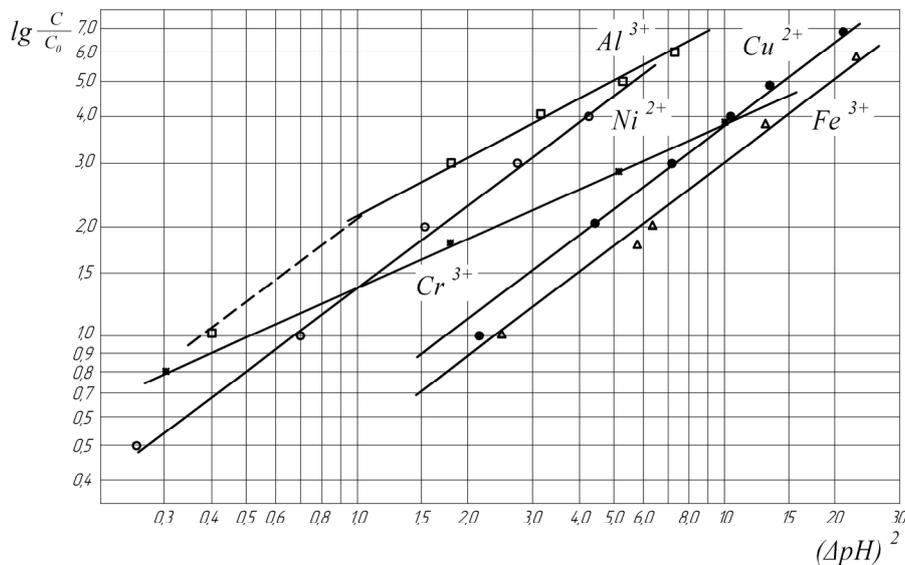


Рис. 2. Зависимость показателя, характеризующего растворимость металлов от разницы текущего и оптимального значений рН

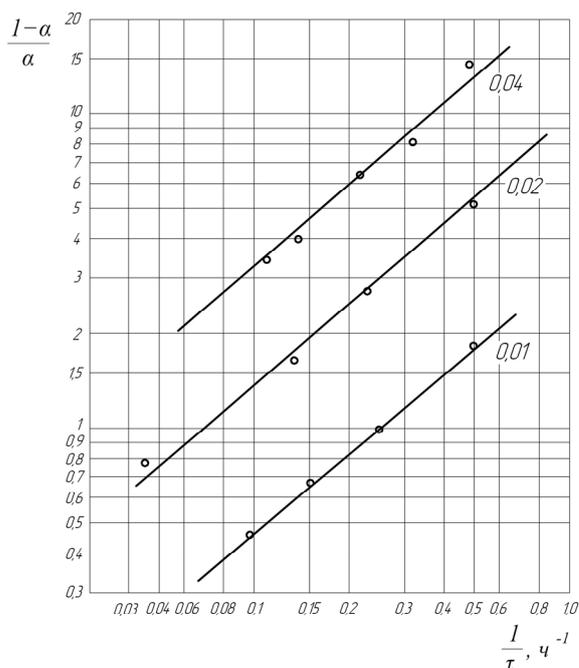


Рис. 3. Зависимость параметра, характеризующего степень осаждения взвешенных веществ от величины, обратной времени процесса (цифры на прямых – концентрация (активность) водородных ионов, моль/л)

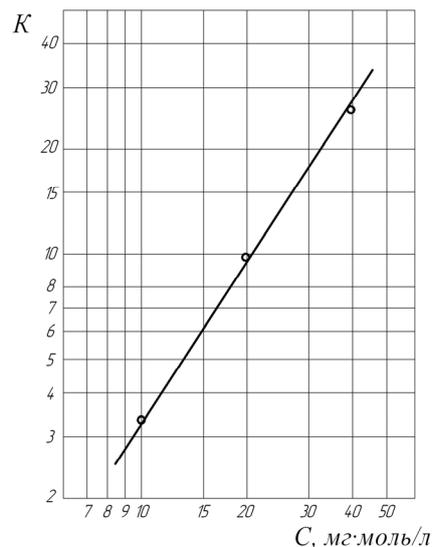


Рис. 4. Зависимость показателя «К» от концентрации кислоты

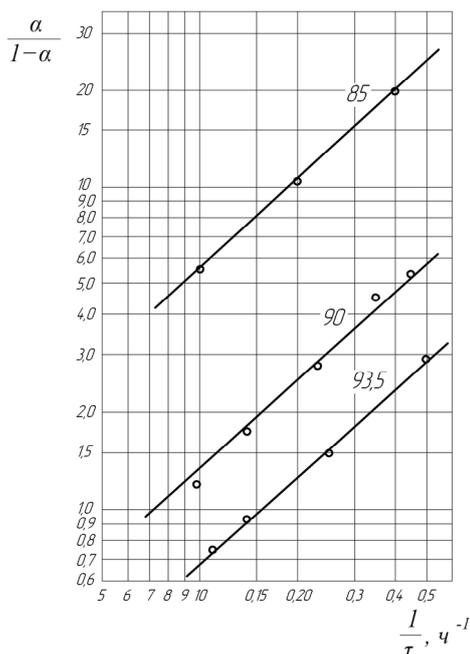


Рис. 5. Зависимость параметра, характеризующего степень осаждения взвешенных частиц от величины, обратной времени процесса (цифры на кривых – температура раствора, °С)

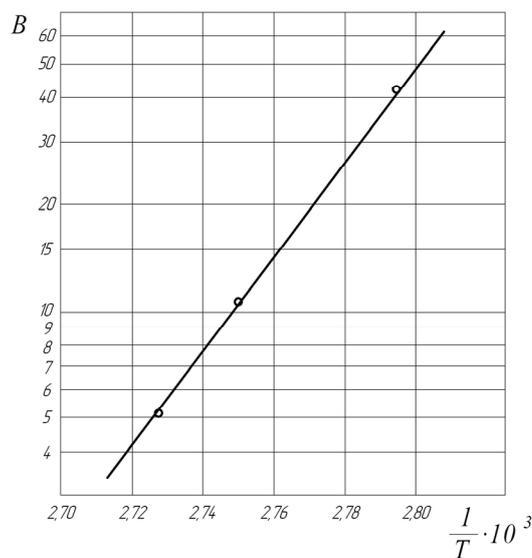


Рис. 6. Зависимость показателя «В» от параметра 1/T, обратной абсолютной температуре

решения задачи предотвращения загрязнения поверхностных вод.

Основными методами очистки являются нейтрализация стоков и их отстаивание [10-12]. На процесс очистки влияют активность водородных ионов, температура раствора и время осаждения. Согласно предложенной авторами модели про-

цесс осветления описывается показательной функцией величины обратной времени осаждения:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = K \cdot \frac{1}{\tau} + b,$$

где α – степень осаждения загрязнителя, долей.

Показатель $(1-\alpha)/\alpha$ характеризует «концентрационный напор» загрязнителя. На рис. 3 показана зависимость указанного показателя при изменении в качестве параметра концентрации кислоты 0,01, 0,02 и 0,04 моль/л (соответственно, 10, 20 и 40 мг-экв/л соляной кислоты). На рис. 4 показано влияние концентрации на предэкспоненциальный множитель при величине, соответствующей обратному времени осаждения.

Влияние концентрации раствора и времени осаждения на показатель, характеризующий степень осаждения соединений железа, описывается следующей аналитической зависимостью:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = 3,165 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{\tau}\right)^{0,86} \cdot C^{1,5},$$

где τ – время осаждения, ч; C – концентрация кислоты, моль/л.

Влияние времени на изменение параметра $\alpha/(1-\alpha)$ при разной температуре процесса показано на рис. 5. Эта зависимость со степенью корреляции $\geq 0,97$ также описывается показательной функцией величины, обратной времени процесса. Показатель «В», учитывающий влияние температуры, традиционно для химических процессов является экспоненциальной функцией величины, обратной абсолютной температуре процесса (рис. 6).

Влияние температуры раствора и времени осаждения на показатель, характеризующий степень осаждения соединений железа, описывается следующей зависимостью:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha} = 2,04 \cdot 10^{-36} \exp\left(3,073 \cdot 10^4 \frac{1}{T}\right) \cdot \left(\frac{1}{\tau}\right)^{0,86}.$$

Полученные в настоящей работе данные хорошо согласуются с результатами, изложенными в работах [13,14].

Выводы

1. Исследовано влияние pH на растворимость тяжелых металлов в воде и выведены аналитические зависимости для растворимости отдельных металлов.
2. Определены условия осаждения соединений железа в зависимости от концентрации кислоты в растворе и его температуры.
3. Определены аналитические зависимости, характеризующие процесс осаждения соединений железа.

Список литературы

1. Vrijheid M., Dolk H., Armstrong B. Hazard potential ranking of hazardous waste sites and risk of congenital anomalies / Occupational Environmental Medicine. – 2002. – No.59. – P. 768-776.
2. Аверин Г.В., Звягинцева А.В. Опасность и риск как характеристики особых состояний экологических и техногенных систем / Экологічна безпека. – 2008. – №2. – С. 22-30.
3. Batstone R., Smith J.E., Wilson Jr.D. The Safe Disposal of Hazardous Wastes. The special Needs and Problems of Developing Countries. Volume II / A joint study: The World Bank, World Health Organization, United Nation Environment Programme. – Washington, 1989. – P. 270-552.
4. Васильев А.Н., Тундель Н.Н. Технологии распространения тяжелых металлов в окружающей среде / Экотехнология и ресурсосбережение. – 2000. – №2. – С. 36-44.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 464 с.
6. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. – Т.1. – М.: Химия, 1990. – 480 с.
7. Wällstedt T. Influence of acidification and liming on metals in lake sediments / Doctoral Thesis in Applied Environmental Science. – Stockholm: Stockholm's University, 2005. – 30 p.
8. Aube B. The Science of Treating Acid Mine Drainage and Smelter Effluents [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.enviran.be.com>
9. Peters R.W., Shem L. Separation of heavy metals: Removal from industrial wastewater and contaminated soil / Energy System Division. – Argonne, 2009. – 62 p.
10. Ayres D.M., Davis A.P., Gietka P.M. Removing Heavy Metals from Wastewater / Engineering Research Center Report. – College Park (USA): University of Maryland, 1994. – 21 p.
11. Armenante P.M. Precipitation of Heavy Metals from Wastewater. – NJIT, 1999. – 41 p.
12. Heavy metals in wastewaters. Removal and Analyses. Ramboll [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.ecoprofi.info/docs/event_2013-03-22_presentation_Ramboll_Var_pula_en.pdf
13. Amer S.I. Treating Metal Fishing Wastewater / Environmental Technology. – 1998. – 7 p.
14. Gameiro M.L.F., Pereira M.F.C., Farelo F. Nano seed-mediate precipitation of iron as crystalline natrojarosite / Centre for Chemical Processes, IST. – Lisbon: Technical University of Lisbon, 2011. – 4 p.

S.P. Vusotsky /Dr. Sci. (Eng.)/

Automobile and Highway Institute Donetsk National Technical University (Gorlovka)

T.I. Stepanenko

Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture (Makeyevka)

**THE EFFECT OF VARIOUS FACTORS ON METAL SOLUBILITY
AND THE DEGREE OF IRON COMPOUNDS REMOVAL FROM SOLUTIONS**

Background. Heavy metals belong to the most hazardous compounds to human’s health and other biological systems. The toxic effect of heavy metals on living organisms manifests itself in changing the functions of the central and peripheral nervous systems, endocrine secretion, hematopoiesis system. Their absorption by the organism triggers malignant tumors and causes the malfunction of the heredity system.

Materials and/or methods. The methods of aqueous solution purification from heavy metal compounds by means of alkaline clarifying agents have been analyzed. The effect of a pH solution on metal, aluminum, copper, nickel and chromium solubility has been studied. The pH change per unit in the systems of drinking water supply within the acceptable range according to the standards of World Health Organization leads to the elevenfold change of aluminum compound content.

Results. The characteristics of the metal compounds deposition process from solutions depending on acid concentration, solution temperature and the deposition time have been identified. The indicator characterizing the degree of metal compounds deposition is the exponential function of a value reciprocal of the absolute solution temperature and the exponential function of acid solution concentration and the value reciprocal of the length of the deposition process.

Conclusion. The dependencies in the given research allow assessing the effect of definite factors on the deposition process and optimizing the process of metal compound deposition.

Keywords: heavy metals, method of chemical agents, sewage, lime.

Сведения об авторах

С.П. Высоцкий

Телефон: +380 (50) 649-84-36
Эл. почта: dlakachansm@mail.ru

Т.И. Степаненко

SPIN-код: 2094-0277
Телефон: +380 (50) 216-18-94
Эл. почта: tatyana_stepanenko@list.ru

Статья поступила 22.06.2015 г.
© С.П. Высоцкий, Т.И. Степаненко, 2016
Рецензент д.х.н., проф. В.В. Приседский



Новики Изд-ва «ДОНЕЦКАЯ ПОЛИТЕХНИКА»

Искробезопасное электрооборудование рудничных электротехнических комплексов. Монография / И.А. Бершадский, З.М. Иохельсон; под общ. ред. И.А. Бершадского. – Донецк: ООО «Технопарк ДонГТУ «УНИТЕХ», 2016. – 294 с. ISBN 978-966-8248-68-9

В монографии изложены результаты решения проблемы повышения безопасности электрооборудования на угольных шахтах путем раскрытия закономерностей развития теплового взрыва от электрического разряда, получения новых зависимостей выделяемой в разряд и минимальной воспламеняющей энергий от условий коммутации электрических цепей, от влияния искрозащиты электронных компонентов в аварийном режиме работы, и путем разработки высокоэффективных методов создания искробезопасного электрооборудования. Обоснован новый принцип конструирования и проведения сертификационных испытаний аппаратуры с видом взрывозащиты «искробезопасная электрическая цепь».