

УДК 628.316.12: 628.316.13

М. М. РИПНАЯ, А. И. СЕРДЮК

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСАДИТЕЛЕЙ НА ОСАЖДЕНИЕ СВИНЦА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Аннотация. Изучено поведение различных реагентов для осаждения свинца из сточных вод. Показано, что для полного осаждения свинца необходимо превышение количества осадителя по сравнению с теоретическим, которое зависит от вида реагента и концентрации свинца в растворе. Выведено уравнение, связывающее превышение объема осадителя от концентрации борфтористоводородного электролита в водных растворах. Показано, что проведение процесса осаждения при pH раствора около 9,5...10,0 обеспечивает полное осаждение свинца из раствора и показывает превышение реагента-осадителя по сравнению с теоретическим. Это дает возможность применять эти показатели на практике для очистки сточных вод от соединений свинца.

Ключевые слова: осадитель, свинец, очистка, борфтористоводородный электролит, сточные воды.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений, а также большого количества твердых отходов, особенно от реагентного способа обезвреживания сточных вод, содержащих тяжелые металлы в малорастворимой форме.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

К тяжелым металлам, содержащимся в промывочных водах, относят свинец. Он может присутствовать в воде в растворимой форме в виде простых или комплексных ионов. В нерастворимой форме он встречается в виде сульфида, карбоната, гидроксида и сульфата [1].

В зависимости от состава неорганических примесей и их концентрации в сточных водах применяют различные методы очистки, такие, как реагентные, ионообменные, электрохимические, электродиализные, ультрафильтрационные, обратный осмос, термические и т. д. Существующие методы очистки от ионов тяжелых металлов отличаются низкой эффективностью, требуют больших расходов реагентов, энергии и часто приводят к образованию побочных продуктов [2].

В настоящее время при очистке сточных вод, содержащих тяжелые металлы, наибольшее распространение получил реагентный метод.

Нейтрализацию промстоков проводят с помощью добавок различных реагентов: растворов кислот и щелочей, негашеной (CaO) и гашеной (Ca(OH)₂) извести, кустической соды (NaOH), кальцинированной соды Na₂CO₃, аммиака (NH₃OH), отходов производств, например известково-карбонатного шлама и др. [3].

Указано, что свинец является амфотерным металлом, т. е. может растворяться как в кислых, так и в щелочных средах. В работе [4] показано, что минимальная концентрация свинца при химическом осаждении наблюдается при pH = 9,5. В источнике [5] указано, что такому металлу как свинец, требуется более высокий pH в диапазоне от 10 до 10,5 для эффективного осаждения гидроксида.

Началу выпадения в осадок гидроксида свинца соответствует рН = 6,0. Избыток реагента может повышать рН и приводить к большей концентрации свинца в растворе по сравнению с минимальной концентрацией при рН равной 9,5...10,5.

Известно, что реагент-осадитель должен быть взят в избытке по сравнению с расчетным количеством [6]. Однако не ясно, какой избыток реагента необходимо использовать.

ЦЕЛЬ

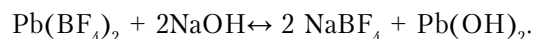
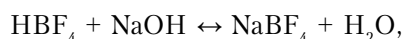
Изучение влияния состава и количества таких осадителей свинца, как гидроксид натрия (NaOH), карбонат натрия (Na₂CO₃), карбонат калия (K₂CO₃), гидроксид кальция (Ca(OH)₂), сульфид натрия (Na₂S), карбонат аммония ((NH₄)₂CO₃) в зависимости от концентрации свинца в растворе.

ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Определение концентрации остаточного свинца в растворе проводили согласно методике [7]. Измерения проводили фотоколориметрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК-2, основанном на взаимодействии иона свинца с сульфарсазеном с образованием комплексного соединения, окрашенного в желто-оранжевый цвет.

Проводили осаждение свинца из водного раствора следующими осадителями NaOH, Ca(OH)₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, Na₂S.

Наименьшая концентрация соли свинца при осаждении наблюдается при рН близкой к 9,5...10,5. При меньших значениях рН раствора растворимость солей свинца увеличивается за счет образования его солей с кислотами, при больших значениях рН растворимость солей свинца увеличивается за счет образования его солей с основаниями. Это говорит о том, что для наименьшей концентрации солей свинца в растворе необходимо поддерживать значение рН раствора близкое к 10. Для получения такого значения рН использовали кислотно-основное титрование электролита, содержащего борфтористоводородную кислоту и ее свинцовую соль выше приведенными осадителями в присутствии индикатора фенолфталеина с рН перехода окраски в интервале 8,2–10,0 из бесцветной в красную. Так как титрование проводили раствором щёлочи до появления интенсивного малиново-красного окрашивания, то рН раствора после титрования будет составлять около 9,5...10. При нейтрализации борфтористоводородной кислоты и ее свинцовой соли NaOH будут проходить следующие реакции:



С уменьшением концентрации электролитов (HBF₄ и Pb(BF₄)₂) в выше указанных реакциях равновесие реакции будет смещаться влево в сторону образования исходных продуктов. Поэтому для сдвига равновесия вправо необходимо повышать концентрацию осадителя по сравнению со стехиометрической. Установлено, что по мере уменьшения концентрации свинца в растворе избыток осадителя увеличивается (табл. 1).

Таблица 1 – Зависимость превышения объема NaOH, потраченного на нейтрализацию, от суммарной исходной концентрации борфтористоводородной кислоты и ее свинцовой соли в растворах

$\frac{C_{\text{HBF}_4} + C_{\text{Pb}(\text{BF}_4)_2}}{C}$, мг-экв/л	$\frac{\lg \Sigma(C_{\text{HBF}_4} + C_{\text{Pb}(\text{BF}_4)_2})}{C}$, мг-экв/л	Осадитель									
		NaOH		Na ₂ CO ₃		K ₂ CO ₃		Ca(OH) ₂		Na ₂ S	
		$\Delta V/V$	$\lg(\Delta V/V)$	$\Delta V/V$	$\lg(\Delta V/V)$	$\Delta V/V$	$\lg(\Delta V/V)$	$\Delta V/V$	$\lg(\Delta V/V)$	$\Delta V/V$	$\lg(\Delta V/V)$
4,3	0,63	4,7	0,67	11,60	1,06	32,5	1,5	20,9	1,32	19,3	1,29
5,0	0,69	4,47	0,65	13,20	1,12	33,1	1,52	22,9	1,36	19,9	1,3
8,6	0,93	4,27	0,63	7,40	0,87	20,4	1,31	12,6	1,1	11,2	1,05
18,0	1,26	4,17	0,62	6,46	0,81	19,9	1,3	10,0	1,0	7,9	0,9
32,0	1,51	3,72	0,57	3,20	0,50	11,2	1,05	5,01	0,70	5,6	0,75
70,0	1,85	3,47	0,54	2,70	0,43	7,6	0,88	3,4	0,53	3,9	0,59

Показано, что эта зависимость выравнивается в двойных логарифмических координатах и описывается уравнением с хорошим коэффициентом корреляции (R₂) равным 0,97 (рис. 1):

$$\Delta V / V = 10^{(-0,68 \lg C_i + 1,78)}, \quad (1)$$

где V – объем раствора NaOH, который необходим для нейтрализации HBF_4 и $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$;
 ΔV – разница между фактическим объемом раствора NaOH, израсходованного на нейтрализацию кислоты и свинцовой соли, и рассчитанным по реакциям.

Аналогичным образом получены уравнения при титровании HBF_4 и $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2S .

Зависимость превышения объема $\Delta V/V$ для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеет следующий вид:

$$\Delta V / V = 10^{(-0,11\lg C_i + 0,73)}, \quad (2)$$

где V – объем раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который необходим для нейтрализации HBF_4 и $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$;
 ΔV – разница между фактическим объемом раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$, израсходованного на нейтрализацию кислоты и свинцовой соли.

Зависимость превышения объема $\Delta V/V$ для Na_2CO_3 имеет следующий вид:

$$\Delta V / V = 10^{(-0,571\lg C_i + 1,45)}, \quad (3)$$

где V – объем раствора Na_2CO_3 , который необходим для нейтрализации HBF_4 и $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$;
 ΔV – разница между фактическим объемом раствора Na_2CO_3 , израсходованного на нейтрализацию кислоты и свинцовой соли.

Зависимость превышения объема $\Delta V / V$ для Na_2S имеет следующий вид:

$$\Delta V / V = 10^{(-0,59\lg C_i + 1,66)}, \quad (4)$$

где V – объем раствора Na_2S , который необходим для нейтрализации HBF_4 и $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$;
 ΔV – разница между фактическим объемом раствора Na_2S , израсходованного на нейтрализацию кислоты и свинцовой соли.

Зависимость превышения объема $\Delta V / V$ для K_2CO_3 имеет следующий вид:

$$\Delta V / V = 10^{(-0,51\lg C_i + 1,84)}, \quad (5)$$

где V – объем раствора K_2CO_3 , который необходим для нейтрализации HBF_4 и $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$;
 ΔV – разница между фактическим объемом раствора K_2CO_3 , израсходованного на нейтрализацию кислоты и свинцовой соли.

В табл. 1 и на рисунке приведена зависимость превышения объема титрования от концентрации борфтористоводородного электролита в растворах.

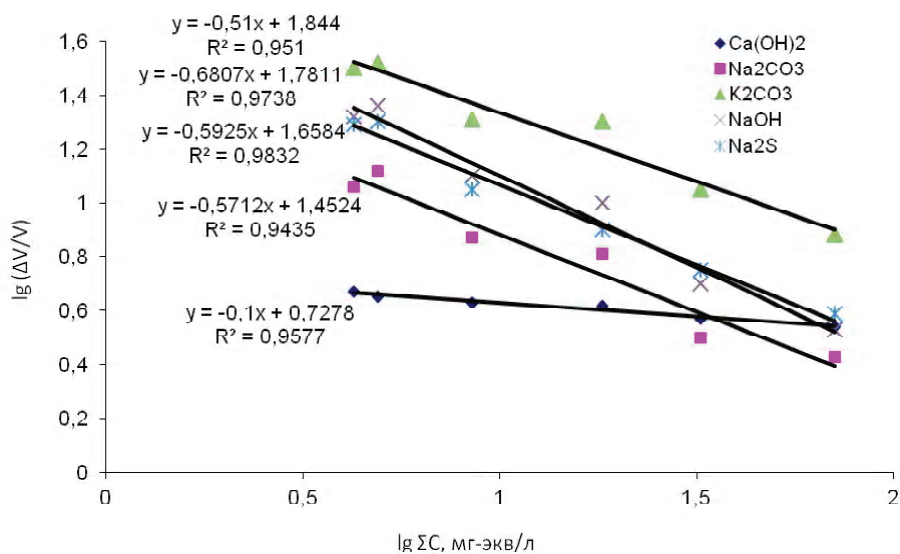


Рисунок – Зависимость превышения объема осадителя от концентрации электролита в растворе.

Показано, что превышение объема осадителя на титрование электролита повышается с уменьшением концентрации электролита в воде. Следует отметить, что наибольший избыток реагента наблюдается для K_2CO_3 по сравнению с Na_2CO_3 в 2,2–6,9 раз и для $Ca(OH)_2$ по сравнению с $NaOH$ в 1,0–4,4 раза. Это объясняется тем, что раствор Na_2CO_3 обеспечивает более сильное повышение pH по сравнению с K_2CO_3 , $NaOH$ является более сильным основанием по сравнению с $Ca(OH)_2$. Добавка к кислоте и ее свинцовой соли $(NH_4)_2CO_3$ не позволяет достичь $pH = 10$, т. к. NH_4OH является очень слабым основанием. По-видимому, этим можно объяснить, что в этом случае не наблюдается осаждение свинца из раствора.

Исходя из произведения растворимости (ПР) гидроксида свинца, карбоната свинца и сульфида свинца (табл. 2) видно, что наименьшая концентрация свинца в растворе будет наблюдаться при использовании в качестве осадителя сульфида натрия. Значение долей предельнодопустимой концентрации (дПДК = $C_{св}/ПДК$) для гидроксида и карбоната свинца рассчитывали исходя из концентрации свинца, полученной экспериментально, а для сульфида свинца использовали концентрацию, рассчитанную из ПР этого соединения. Только при использовании сульфида натрия в качестве осадителя свинца из раствора концентрация свинца в растворе становится ниже ПДК ($ПДК_{св} = 0,01 \text{ мг/дм}^3$) [8].

Таблица 2 – ПР для различных соединений свинца

Соединение	ПР [9, 10, 11]	Концентрация свинца, рассчитанная исходя из ПР, мг/ дм ³	Концентрация свинца, полученная экспериментально, мг/ дм ³	Концентрация свинца, полученная экспериментально, в долях ПДК
$Pb(OH)_2$	$2,8 \cdot 10^{-16}$ $7,9 \cdot 10^{-16}$	1,34 1,86	1,20	40
$PbCO_3$	$1,5 \cdot 10^{-13}$ $7,5 \cdot 10^{-14}$	0,08 0,056	0,50	17
PbS	$3,4 \cdot 10^{-28}$ $2,5 \cdot 10^{-27}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$ $3,3 \cdot 10^{-8}$	–	$1 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-6}$

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведение процесса осаждения при pH раствора около 9,5...10 обеспечивает полное осаждение свинца из раствора и показывает превышение реагента-осадителя по сравнению с теоретическим. Это дает возможность применять эти показатели на практике для очистки сточных вод от соединений свинца. Показано, что только использованием сульфида натрия достигается очистка сточных вод от свинца с концентрацией ниже ПДК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мур, Дж. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния [Текст] : пер. с англ. / Дж. Мур, С. Рамамурти. – М. : Мир, 1987. – 288 с.
2. Долина, Л. Ф. Новые методы и оборудование для обеззараживания сточных и природных вод [Текст] / Л. Ф. Долина. – Д. : Континент, 2003. – 218 с.
3. Ляликов, Ю. С. Теоретические основы современного качественного анализа [Текст] : монография / Ю. С. Ляликов, Ю. А. Клячко. – М. : Химия, 1978. – 312 с.
4. Bernard, C. A. The Science of Treating Acid Mine Drainage and Smelter Effluents [Electronic resource] / C. A. Bernard // ResearchGate. – 2004. – P. 45–48. – Access mode : https://www.researchgate.net/publication/237245796_The_Science_of_Treating_Acid_Mine_Drainage_and_Smelter_Effluents.
5. Removal of Heavy Metals from Automotive Wastewater by Sulfide Precipitation [Text] / B. R. Kim, W. A. Gaines, M. J. Szafranski, E. F. Bernath // Journal of Environmental Engineering. – 2002. – Vol. 128. – P. 184.
6. Вассерман, И. М. Химическое осаждение из растворов [Текст] / И. М. Вассерман. – Л. : Химия, 1998. – 134 с.
7. МУ 2013-79 Методические указания на фотометрическое определение свинца и его соединений в воздухе [Текст] / Е. Г. Иванюк, М. Д. Бабина, В. Г. Овечкин. – М. : Минздрав СССР, 1979. – 25 с.
8. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Текст]. – Взамен ГН 2.1.5.689-98 ; введ. 2003-06-15 / НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН и др. М. : Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России, 2003. – 24 с.
9. Справочник по растворимости [Текст] / В. Б. Коган, В. Н. Фридман, В. В. Кафаров и др. – Т. 1, книга 1: двойные системы. – М.-Л. : АН СССР, 1961. – 960 с.
10. Барковский, Е. В. Аналитическая химия [Текст] : учеб. пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев. – Мн. : Выш. шк., 2004. – 351 с.

11. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений [Текст] / Под ред. Н. К. Скворцова. – СПб. : АНО НПО «Мир и семья», 2002. – 1280 с.

Получено 03.10.2019

М. М. РІПНА, О. І. СЕРДЮК
ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ОСАДЖУВАЧІВ НА ОСАДЖЕННЯ СВИНЦЮ ЗІ
СТІЧНИХ ВОД
ДОНБУСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ»

Анотація. Вивчено поведінку різних реагентів для осадження свинцю зі стічних вод. Показано, що для повного осадження свинцю необхідно перевищення кількості осаджувача в порівнянні з теоретичним, яке залежить від виду реагенту і концентрації свинцю в розчині. Виведено рівняння, що зв'язує перевищення об'єму осаджувача від концентрації борфтористоводневого електроліту в водних розчинах. Показано, що проведення процесу осадження при рН розчину близько 9,5...10,0 забезпечує повне осадження свинцю із розчину і показує перевищення реагенту-осаджувача в порівнянні з теоретичним. Це дає можливість застосовувати ці показники на практиці для очищення стічних вод від сполук свинцю.

Ключові слова: осаджувач, свинець, очищення, борфтористоводневий електроліт, стічні води.

MARGARITA RIPNA, ALEXANDER SERDYUK
THE STUDY OF THE PRECIPITATING EFFECT ON THE LEAD DEPOSITION
FROM WASTE WATER
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. The behavior of various reagents for the deposition of lead from wastewater was studied. It was shown that for the complete deposition of lead, an excess of the amount of precipitant is necessary compared with the theoretical one, which depends on the type of reagent and the concentration of lead in the solution. Equations are derived that relate the excess of precipitant volume from the concentration of hydrofluoride electrolyte in aqueous solutions. It was shown that the deposition process at a solution pH of about 9.5-10 ensures complete deposition of lead from the solution and shows an excess of the precipitating reagent when compared to theoretical. This makes it possible to apply these indicators in practice for wastewater treatment from lead compounds.

Key words: precipitant, lead, purification, hydrogenfluoride electrolyte, wastewater.

Рипная Маргарита Маратовна – ассистент кафедры техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: переработка и утилизация промышленных отходов.

Сердюк Александр Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры техносферной безопасности ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: разработка физико-химических основ переработки промышленных отходов.

Ріпна Маргарита Маратівна – асистент кафедри техносферної безпеки ДОНБУСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ». Наукові інтереси: переробка та утилізація промислових відходів.

Сердюк Олександр Іванович – доктор хімічних наук, професор кафедри техносферної безпеки ДОНБУСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ». Наукові інтереси: розробка фізико-хімічних основ переробки промислових відходів.

Ripna Margarita – Assistant, Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: processing and recycling of industrial wastes.

Serdyuk Alexander – D. Sc. (Chem. Sc.), Professor, Technosphere Safety Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: development of physical-chemical basis for processing industrial waste.