



Всероссийский
Химический
Турнир
Школьников

Задача №5

СВИНЦОВЫЙ ВОДОПРОВОД

Команда «Карбораны»
г. Воронеж

Условие задачи

Существует мнение, что свинцовый водопровод в древнем Риме отрицательно повлиял на здоровье людей античности.

Предположите, **какие вредные** для здоровья **вещества могли попасть** в водопроводную **воду** в результате ее контакта со свинцовой трубой, изготовленной в древности.

Опишите протекающие при этом **физико-химические процессы**. На основании расчетов предположите, **содержание каких веществ могло превышать норму ПДК** и служить причиной отравления римлян.

Как бы вы предложили **очищать** водопроводную **воду** от указанных загрязнителей, если бы вы оказались в древнем Риме и обладали современными научными знаниями?

Цель: определить влияние «свинцовых» труб на здоровье римлян

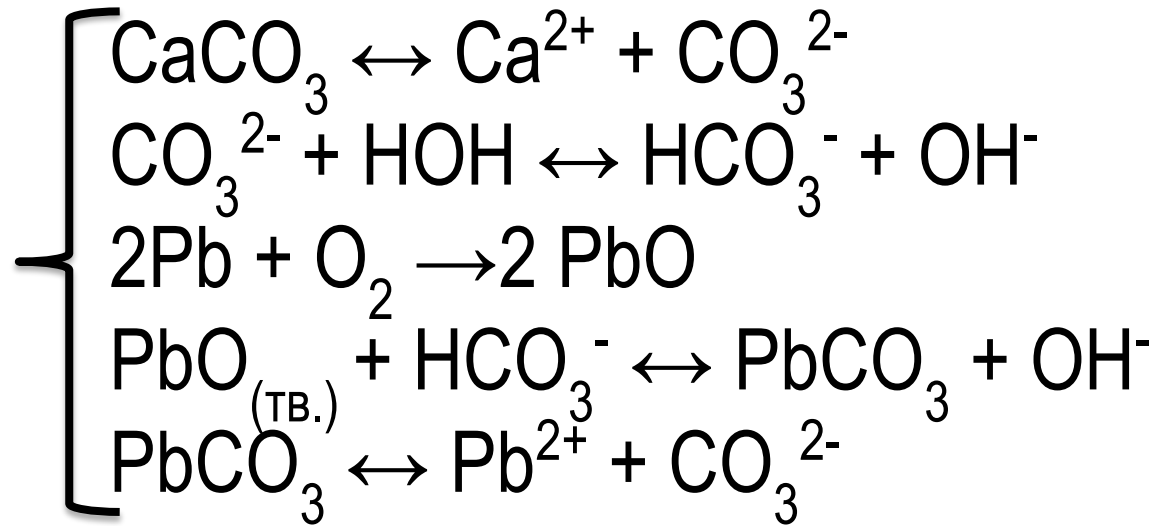
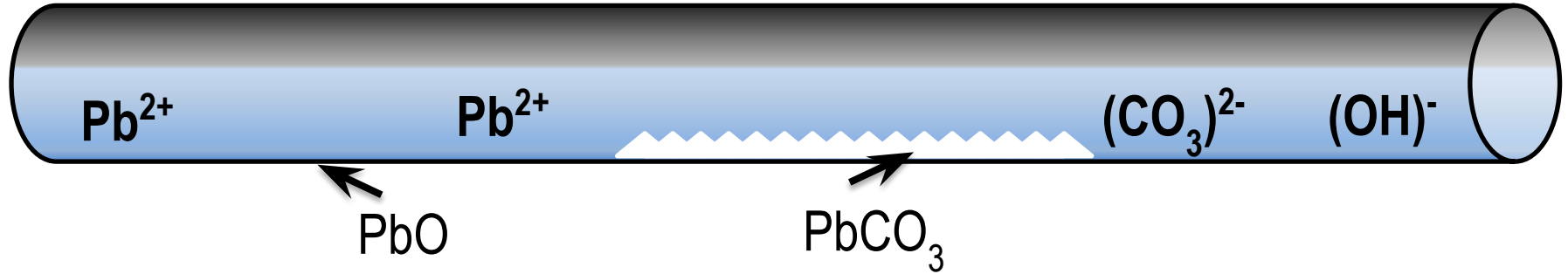
Задачи:

- Предположить, какие вредные для здоровья вещества могли попасть в водопроводную воду, в результате ее контакта со «свинцовой» трубой и описать протекающие физико-химические процессы
- Предположить, содержание каких веществ могло превышать норму ПДК
- Предложить метод очистки водопроводной воды с помощью современных научных знаний

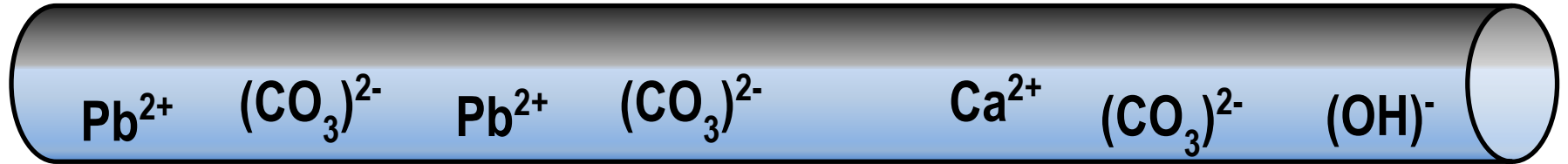
Ограничения решения задачи:

- будем считать, что вода в районе водозабора не содержит органических веществ.
- среда воды – слабощелочная (pH=7,1-8) [24]
- вода содержит только катионы K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , анионы HCO_3^- , CO_3^{2-} и растворенные газы из воздуха.
- с учетом скорости течения воды по трубам, будем считать водный раствор насыщенным по ионам всех малорастворимых веществ.

Трубы из чистого свинца



Трубы из чистого свинца



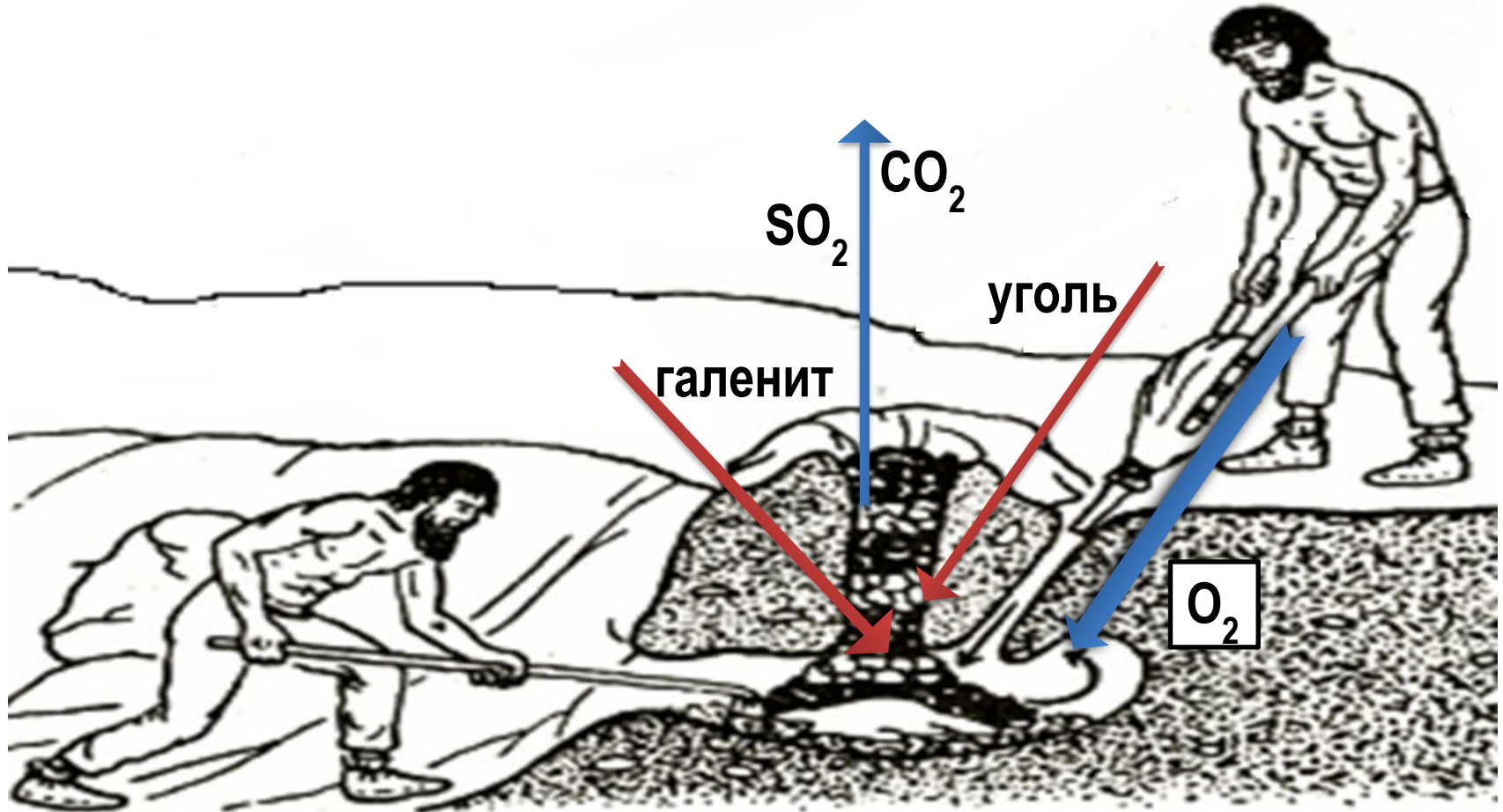
$$[CO_3^{2-}] = \sqrt{S(CaCO_3)} = \sqrt[2]{3,8 * 10^{-9}} = 0,616 * 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$S(PbCO_3) = [Pb^{2+}][CO_3^{2-}] \Rightarrow [Pb^{2+}] = 0,252 * 10^{-3} \text{ мг/л}$$

ПДК (Pb^{2+}) = 0,01 мг/л [25] \Rightarrow ПДК (Pb^{2+}) не была превышена.

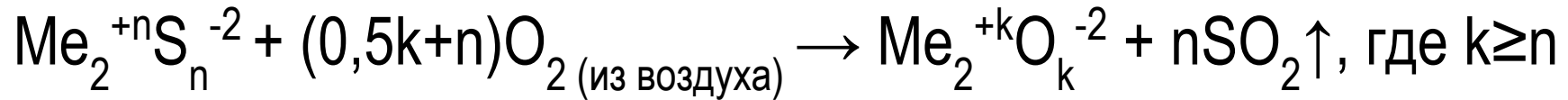
Вывод: ПДК ионов Pb^{2+} не была превышена

Выплавка металла

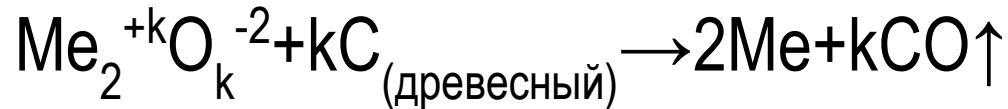


Химия процесса выплавки

I. Обжиг:



II. Восстановление:

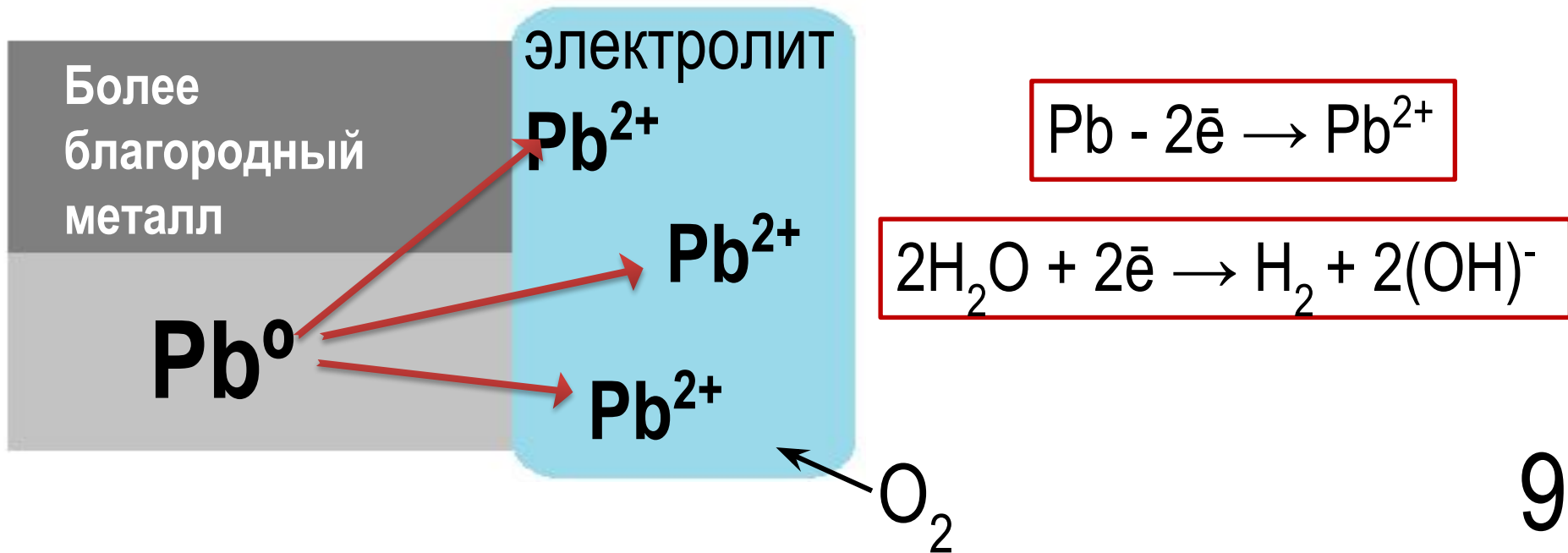


или

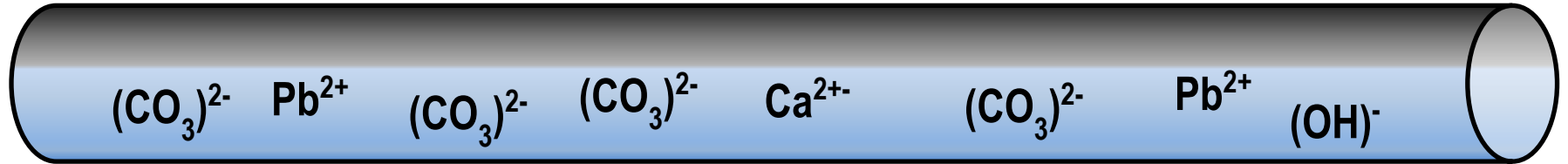


Электрохимическая коррозия

В системах *Pb/Ag*; *Pb/Bi*; *Pb/Cu*
(Pb/более благородный металл)



Электрохимическая коррозия



$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)} = \sqrt[2]{3,8 * 10^{-9}} = 0,616 * 10^{-4} \text{ моль/л}$$

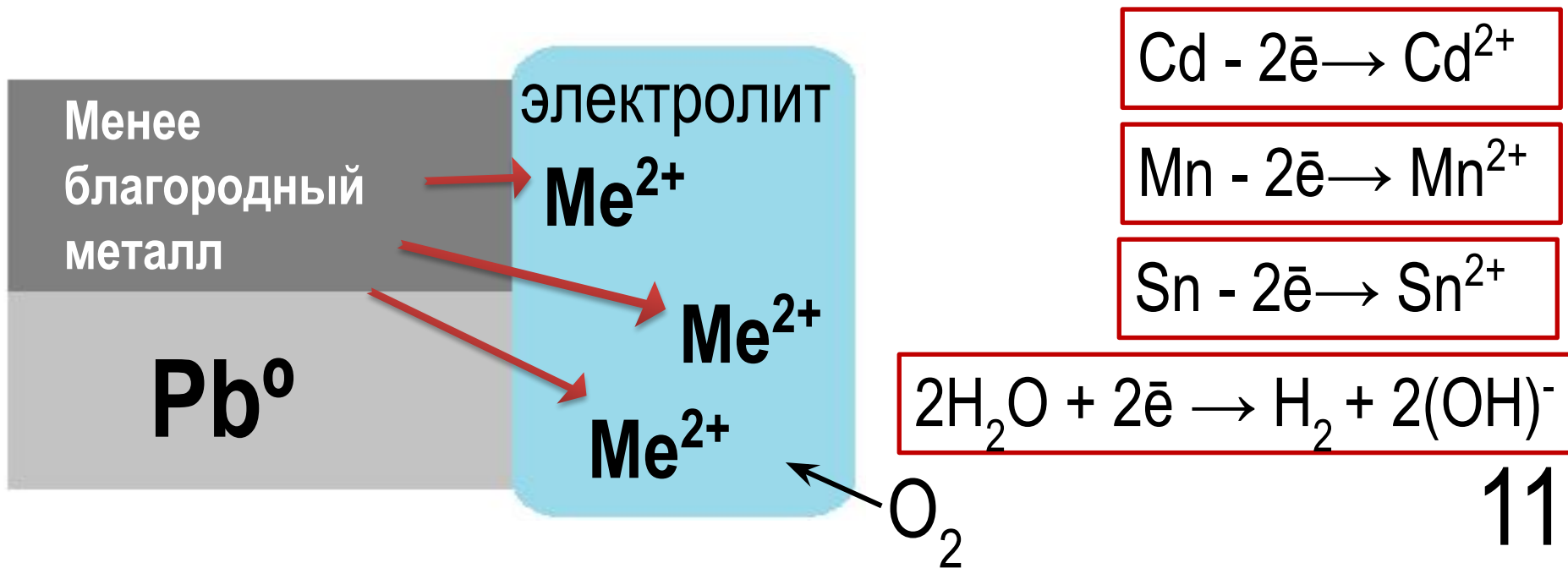
$$S(\text{PbCO}_3) = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 0,252 * 10^{-3} \text{ мг/л}$$

ПДК (Pb^{2+}) = 0,01 мг/л [25] \Rightarrow ПДК (Pb^{2+}) не была превышена.

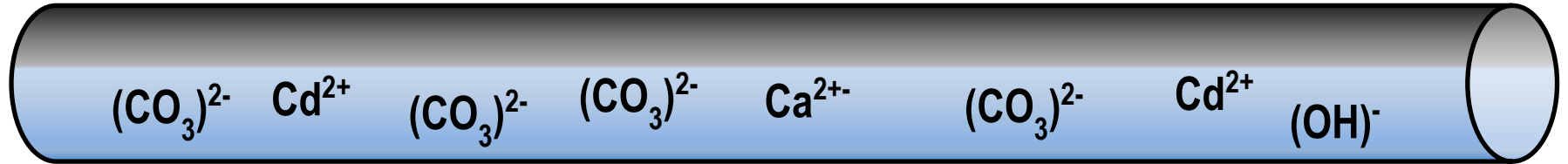
Вывод: ПДК ионов Pb^{2+} не была превышена

Электрохимическая коррозия

В системах *Pb/Cd*; *Pb/Mn*; *Pb/Sn*
(Pb/менее благородный металл)



Электрохимическая коррозия



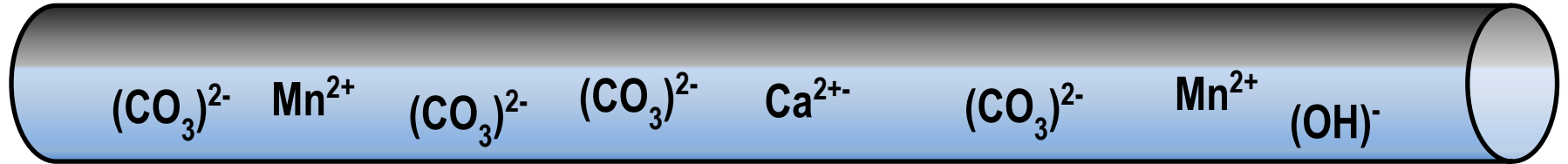
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)}$$

$$S(\text{CdCO}_3) = [\text{Cd}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = 0,0018 \text{ мг/л}$$

ПДК (Cd^{2+}) = 0,003 мг/л [25] \Rightarrow ПДК(Cd^{2+}) не была превышена.

Вывод: ПДК ионов Cd^{2+} не была превышена

Электрохимическая коррозия



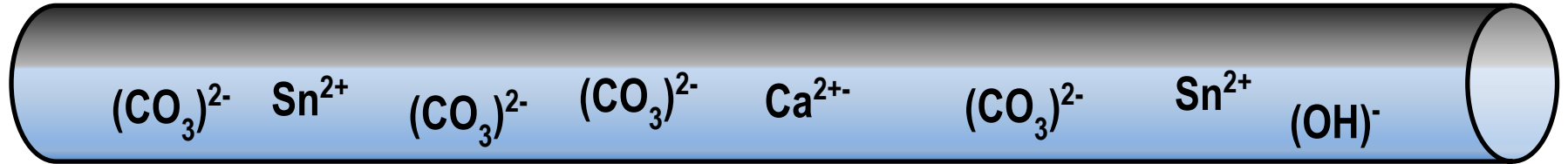
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)}$$

$$S(\text{MnCO}_3) = [\text{Mn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Mn}^{2+}] = 0,016 \text{ мг/л}$$

ПДК (Mn^{2+}) = 0,1 мг/л [25] \Rightarrow ПДК (Mn^{2+}) не была превышена.

Вывод: ПДК ионов Mn^{2+} не была превышена

Электрохимическая коррозия



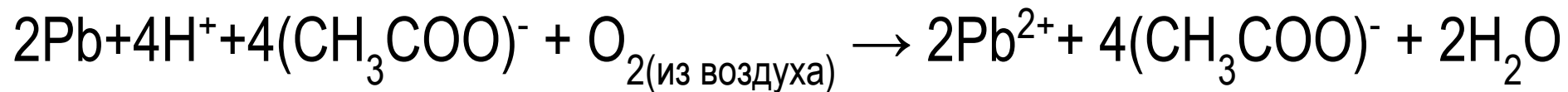
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)}$$

$$S(\text{SnCO}_3) = [\text{Sn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Sn}^{2+}] = 0,002 \text{ мг/л}$$

ПДК (Sn^{2+}) = 2 мг/л [25] \Rightarrow ПДК(Sn^{2+}) не была превышена.

Вывод: ПДК ионов Sn^{2+} не была превышена

«Исправление» вина



$$m(\text{Pb}^{2+})_{\text{на 1л}} = 10,35 \text{ г/л}$$

$$\text{ПДК} (\text{Pb}^{2+}) 0,01 \text{ мг/л} = 10^{-5} \text{ г/л [18]}$$

**Вывод: ПДК по ионам свинца в вине была
сильно превышена**

Общие выводы по задаче:

1. В следствие контакта водопроводной воды с трубой, изготовленной в древности, в воду могли попасть ионы свинца, кадмия и марганца.

Причем их ПДК не было превышено

Общие выводы по задаче:

2. Отравление римлян свинцом могло иметь место из-за повсеместного использования технологии «исправления» вина.

Общие выводы по задаче:

3. Влияние на здоровье римлян «свинцового» водопровода было незначительным и лишь дополняющим общую картину.

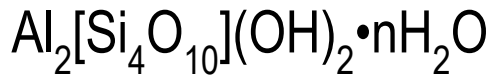
Общие выводы по задаче:

4. Так как ПДК превышена не была, то очищать воду не нужно.

	достоинства	недостатки
Ограничения	Слабо-щелочная среда водного раствора, проходящего по трубам, позволяет исключить образование растворимых кислых солей	1. Не учтены органические вещества, которые могли попасть в воду.
Трубы из чистого свинца	<ol style="list-style-type: none"> 1. Способ очистки не требуется 2. ПДК ионов свинца превышена 	Подобный процесс практически не осуществим, так как технологии выплавки свинца не позволяли получить металл без примесей
Трубы с примесями	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ионы металлов с большим электродным потенциалом, чем у свинца (более благородные) не попадают в раствор из-за электрохимической коррозии 2. Способ очистки не требуется 3. ПДК ионов свинца, кадмия и марганца не превышена. 	

БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ

Бентонит



Монтмориллонит

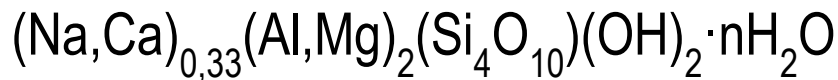
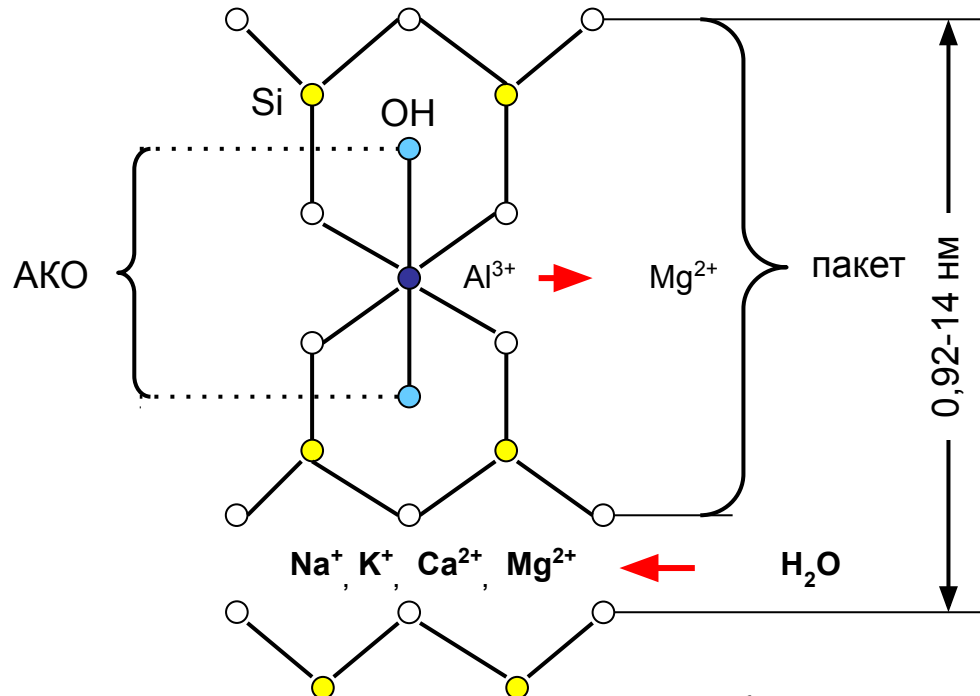


Схема кристаллической решетки монтмориллонита



9. Е.В. Кондратюк, И.А. Лебедев, Л.Ф. Комарова. Очистка сточных вод от ионов свинца на модифицированных базальтовых сорбентах. Ползуновский вестник № 2 2006 с.375

11. Л.В. Переломов, Н.Л. Лагунова, И.В. Переломова, К.В. Сяндюкова, Д.А. Хасая, Р. Найду. Адсорбция свинца натриевым бентонитом и бентонитом, модифицированным гидроксидом алюминия, в присутствии органических кислот. Известия ТулГУ.

1. Абрамов А.А., 1972. Влияние рН и окислительно-восстановительного потенциала раствора на состояние поверхности сульфида свинца (галенита)// Обогащение руд. – №4 (100). – С. 24-32.
2. Авдохин В.М., Абрамов А.А. Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. М.: Недра, 1989
3. Авдохин В.М. Коррозионный механизм окисления сульфидов в процессах обогащения//Комплексное использование минерального сырья. 1989.- N 9. С. 133
4. Алявдин В. Ф., Бетехтин А. Г. Галенит // Минералы СССР. Т. 2. М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1940.
5. Бетехтин А.Г. 'Курс минералогии' - Москва: Государственное издательство геологической литературы, 1951 - с.543
6. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. Изд. 2-е пер. и доп. М, «Химия», 1975. 816 с.
7. Термические константы веществ. /Под ред. В.П. Глушко, ВИНТИ. -М.:, 1965-1981.
8. Залкин В.М.//Журнал физической химии. 1972.Т.46. №1.С.8-10
9. Е.В. Кондратюк, И.А. Лебедев, Л.Ф. Комарова Очистка сточных вод от ионов свинца на модифицированных базальтовых сорбентах. Ползуновский вестник № 2 2006 с.375
0. Ю.Ю.Лурье Справочник по аналитической химии. М., 1979, с. 92-101
1. Михайлов В.А., Сорокина О.В., Савинкина Е.В., Давыдова М.Н.; под ред. Академика РАН А.Ю. Цивадзе. – Химическое равновесие. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 197с.
2. Л.В. Переломов, Н.Л. Лагунова, И.В. Переломова, К.В. Сяндюкова, Д.А. Хасая, Р. Найду. Адсорбция свинца натриевым бентонитом и бентонитом, модифицированным гидроксидом алюминия, в присутствии органических кислот . Известия ТулГУ. Технические науки. 2013. Вып. 6. Ч. 2 с.237-245

Литература

Литература

15. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии.«Химия». Л. 1977.-116с.
16. Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф., Аронскинд В.П. Галенит с октаэдрической отдельностью из сульфидно-кварцевых жил. ЗВМО, №1, 1994
17. Л.О. Штриплинг, Ф.П. Туренко. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов. Учебное пособие – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 192 с.
18. Галенит // «Минералы. Сокровища Земли» : Еженедельное издание. - 2011. -№2
19. Галенит // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907
20. Постановление главного государственного санитарного врача РФ от 30 апреля 2003 г. N 78 (НЦПИ)
21. СанПиН 2.1.4.1074-01
22. Bale C.W., Pelton A.D.// Metall. Trans. 1983. V.14. N 1-4. P.77-83.
23. Clark J.B., Richter P.W. //igh Pteasure Science and Technology:Proc.7-th Int. AIRAPT Conf., Le Creusot. 1979, Oxford: Pergamon Press, 1980. V. 1. P 363-371
24. King M.W. Enzyme Kinetics. In: Michael W. King, Ph.D. Medical Biochemistry. Terre Haute Center for Medical Education. (Кинетика ферментов. В руководстве: Майкл В. Кинг. «Медицинская биохимия»)
- 25.EssingtonM.E. SoilandWaterChemistry. CRC Press. Boca Raton London New York Washington D.C. 2004. — 524 с.

Спасибо
за
внимание!

Трубы из чистого свинца

$$S(\text{PbCO}_3) = 7,5 \cdot 10^{-14} [10]$$

$$S(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9} [10]$$

$$S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)} = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 0,616 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$S(\text{PbCO}_3) = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = S(\text{PbCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}] = 7,5 \cdot 10^{-14} / 0,616 \cdot 10^{-4} = 0,122 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} = \mathbf{0,252 \cdot 10^{-3} \text{ мг/л}}$$

ПДК (Pb^{2+}) = 0,01 мг/л [25] \Rightarrow ПДК (Pb^{2+}) не была превышена.

Вывод: ПДК ионов Pb^{2+} не была превышена

10. Ю.Ю.Лурье Справочник по аналитической химии. М., 1979, с. 92-101

25. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, WHO, 2011, 564 pages, ISBN: 978-92-4-120244-2

Галенит

Галенит – это минерал, имеющий примеси

соединений

селена($\text{Me}_2^{\text{n}+}\text{Se}_n^{-2}$)

марганца(MnS)

серебра(Ag_2S)

мышьяка(As_2S_3)

кадмия(CdS)

сурьмы(SbS)

висмута(BiS)

меди(CuS)

цинка(ZnS)

олова(SnS)

[4]



Он часто встречается вместе

халькопиритом (CuFeS_2)

карбонатами (CO_3^{2-})

флюоритом (CaF_2)

сфалеритом (ZnS)

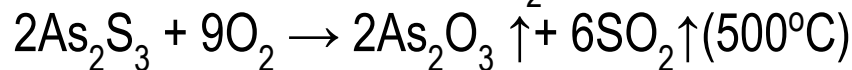
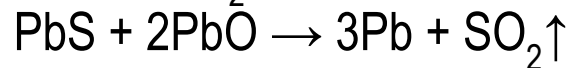
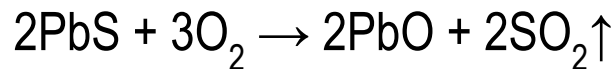
пиритом (FeS_2)

кварцем (SiO_2)

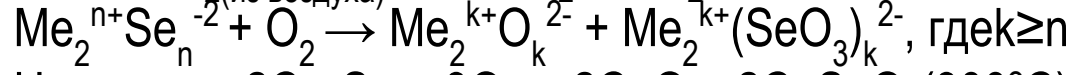
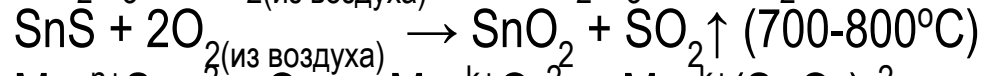
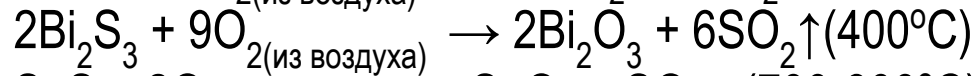
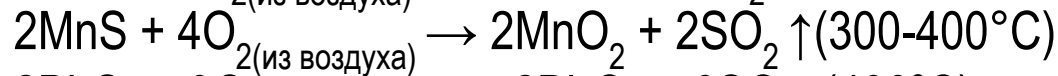
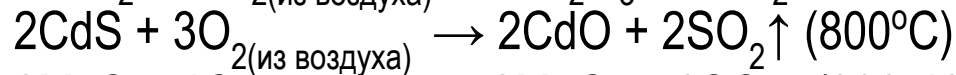
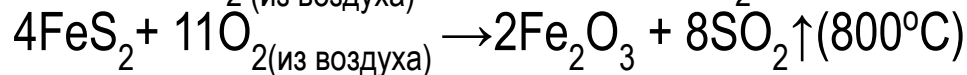
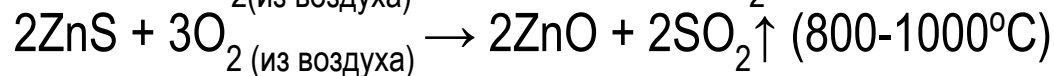
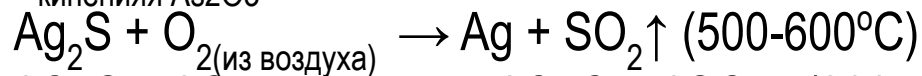
[17]

Химия процесса выплавки

I. Обжиг:

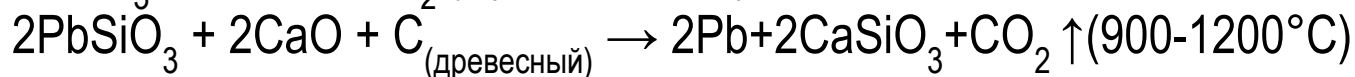
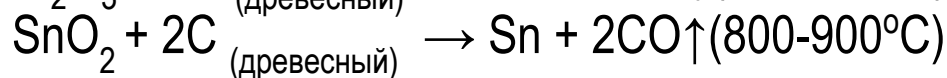
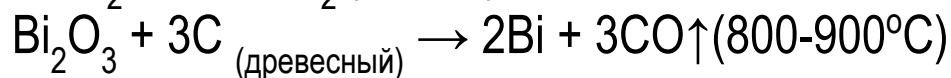
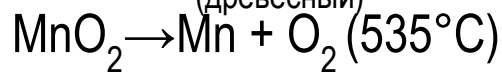
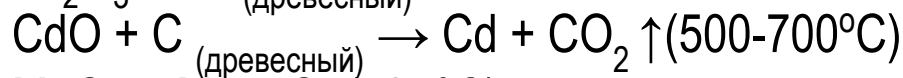
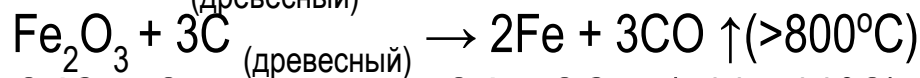
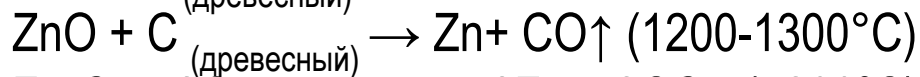
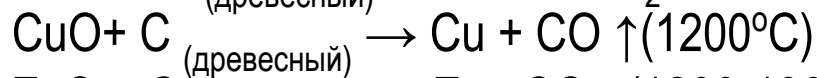
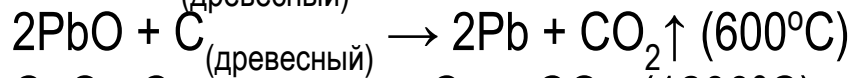
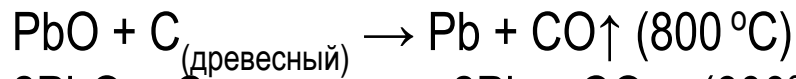


$t_{\text{кипения As}_2\text{O}_3} = 465^\circ\text{C} \Rightarrow \text{As}$ в процессе обжига улетучивается



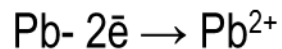
Химия процесса выплавки

II. Восстановление:



Электрохимическая коррозия

В системах Pb/Ag; Pb/Bi; Pb/Cu; Pb/Sn – (Pb/более благородный металл) протекают следующие процессы:



Из-за избытка ионов $(\text{CO}_3)^{2-}$ преобладает процесс $\text{Pb}^{2+} + (\text{CO}_3)^{2-} \rightarrow \text{PbCO}_3$

$$S(\text{PbCO}_3) = 7,5 \cdot 10^{-14} [10]$$

$$S(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9} [10]$$

$$S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)} = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 0,616 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$S(\text{PbCO}_3) = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = S(\text{PbCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}] = 7,5 \cdot 10^{-14} / 0,616 \cdot 10^{-4} = 0,122 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 0,252 \cdot 10^{-3} \text{ мг/л}$$

ПДК (Pb^{2+}) = 0,01 мг/л [25] \Rightarrow ПДК (Pb^{2+}) не была превышена.

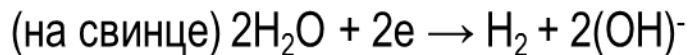
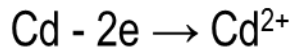
Вывод: ПДК ионов Pb^{2+} не была превышена

10. Ю.Ю.Лурье Справочник по аналитической химии. М., 1979, с. 92-101

25. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, WHO, 2011, 564 pages, ISBN: 978-92-4

Электрохимическая коррозия

В системе Pb/Cd протекают следующие процессы:



Из-за избытка ионов $(\text{CO}_3)^{2-}$ преобладает процесс $\text{Cd}^{2+} + (\text{CO}_3)^{2-} \rightarrow \text{CdCO}_3$

$$S(\text{CdCO}_3) = 10^{-12} [10]$$

$$S(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9} [10]$$

$$S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)} = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 0,616 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$S(\text{CdCO}_3) = [\text{Cd}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] = S(\text{CdCO}_3)/[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-12} / 0,616 \cdot 10^{-4} = 1,62 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} = 0,0018 \text{ мг/л}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = 0,0018 \text{ мг/л}$$

ПДК (Cd^{2+}) = 0,003 мг/л [25] \Rightarrow ПДК не была превышена

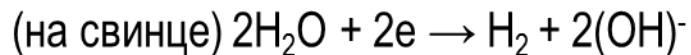
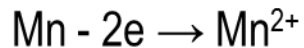
Вывод: ПДК ионов Cd^{2+} не была превышена

10. Ю.Ю.Лурье Справочник по аналитической химии. М., 1979, с. 92-101

25. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, WHO, 2011, 564 pages, ISBN: 978-92-4

Электрохимическая коррозия

В системе Pb/Mn протекают следующие процессы:



Из-за избытка ионов $(\text{CO}_3)^{2-}$ преобладает процесс $\text{Mn}^{2+} + (\text{CO}_3)^{2-} \rightarrow \text{MnCO}_3$

$$S(\text{MnCO}_3) = 1,8 \cdot 10^{-11} [10]$$

$$S(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9} [10]$$

$$S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)} = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 0,616 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$S(\text{MnCO}_3) = [\text{Mn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Mn}^{2+}] = S(\text{MnCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}] = 1,8 \cdot 10^{-11} / 0,616 \cdot 10^{-4} = 2,92 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} = 0,016 \text{ мг/л}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 0,016 \text{ мг/л}$$

ПДК (Mn^{2+}) = 0,1 мг/л [25] \Rightarrow ПДК не была превышена

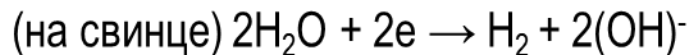
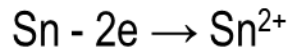
Вывод: ПДК ионов Mn^{2+} не была превышена

10. Ю.Ю.Лурье Справочник по аналитической химии. М., 1979, с. 92-101

25. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, WHO, 2011, 564 pages, ISBN: 978-924

Электрохимическая коррозия

В системе Pb/Sn протекают следующие процессы:



Из-за избытка ионов $(\text{CO}_3)^{2-}$ преобладает процесс $\text{Sn}^{2+} + (\text{CO}_3)^{2-} \rightarrow \text{SnCO}_3$

$$S(\text{SnCO}_3) = 10^{-12} [10]$$

$$S(\text{CaCO}_3) = 3,8 \cdot 10^{-9} [10]$$

$$S(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)} = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 0,616 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$S(\text{SnCO}_3) = [\text{Sn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \Rightarrow [\text{Sn}^{2+}] = S(\text{SnCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-12} / 0,616 \cdot 10^{-4} = 1,62 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} = 0,002 \text{ мг/л}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = 0,002 \text{ мг/л}$$

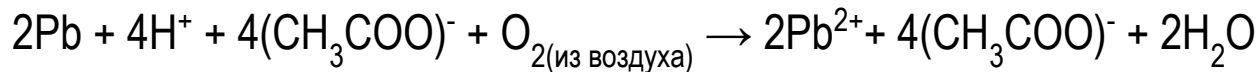
ПДК (Sn^{2+}) = 2 мг/л [25] \Rightarrow ПДК не была превышена

Вывод: ПДК ионов Sn^{2+} не была превышена

10. Ю.Ю.Лурье Справочник по аналитической химии. М., 1979, с. 92-101

25. Guidelines for drinking-water quality, fourth edition, WHO, 2011, 564 pages, ISBN: 978-92-4-324324-4

«Исправление» вина



$$\omega(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{в вине}} = 0,6\%; V_{\text{вина}} = 1,27\text{л} [20];$$

плотность вина будем считать близкой к плотности воды ($\rho=1000$ г/л) =>

$$m_p(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1000 \text{ г/л} * 1,27\text{л} = 1270 \text{ г}$$

$$m_B(\text{CH}_3\text{COOH}) = m * \omega / 100\% = 1270 \text{ г} * 0,6\% / 100\% = 7,62 \text{ г}$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = m/M = 7,62 \text{ г} / 60\text{г/моль} = 0,127\text{моль}$$

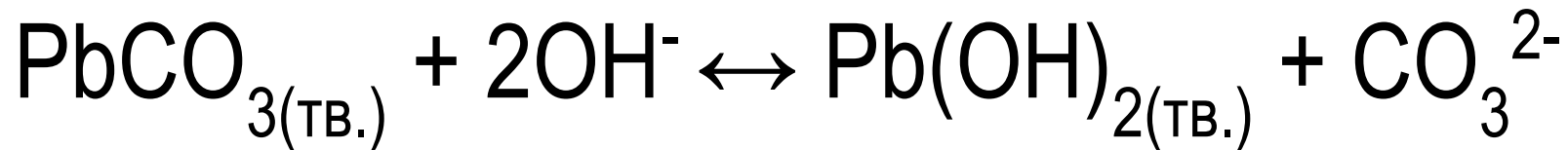
$$\text{по УХР: } n(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0,5n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 * 0,127\text{моль} = 0,0635\text{моль}$$

$$C(\text{Pb}^{2+}) = n/V = 0,0635\text{моль} / 1,27\text{л} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$m(\text{Pb}^{2+})_{\text{на 1л}} = M * C = 0,05\text{моль/л} * 207\text{г/моль} = \mathbf{10,35 \text{ г/л}}$$

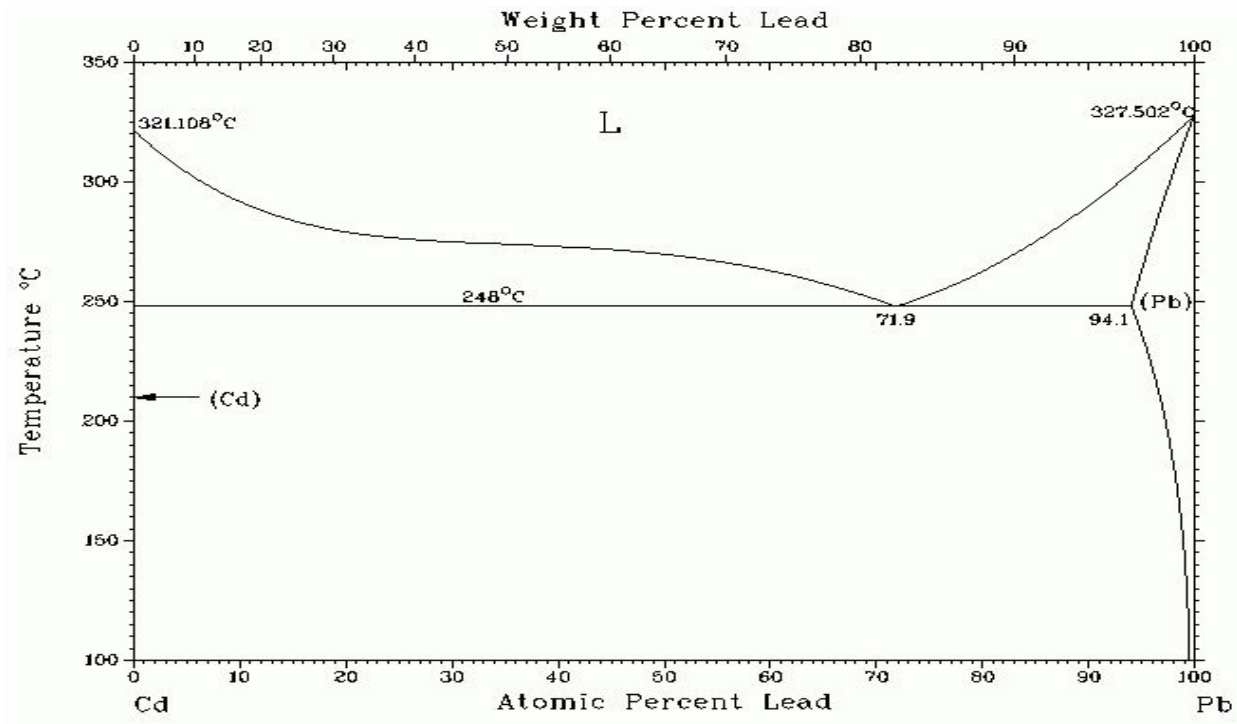
$$\text{ПДК } (\text{Pb}^{2+}) \mathbf{0,01 \text{ мг/л} [18] = 10^{-5}\text{г/л}}$$

Равновесие между карбонатом и основанием свинца

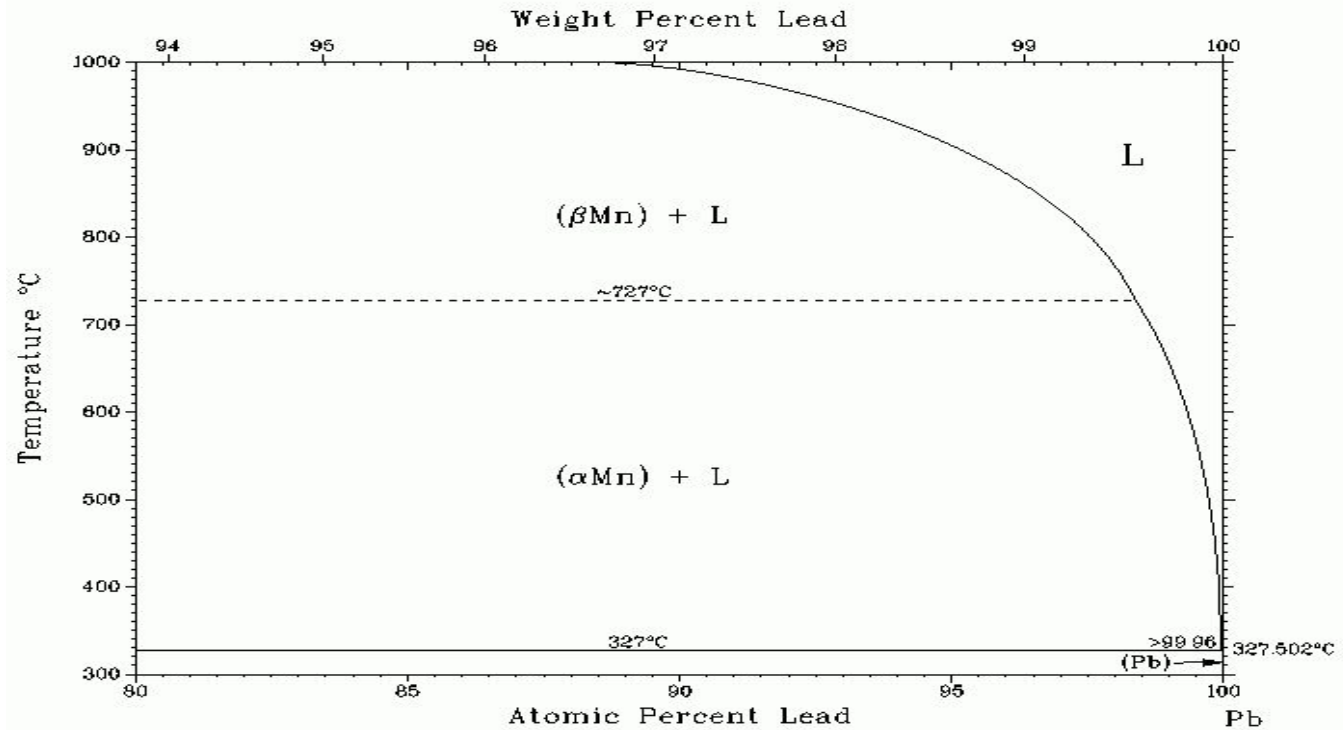


$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2}$$

Процессы растворения металлов в свинце



Процессы растворения МЕТАЛЛОВ В СВИНЦЕ

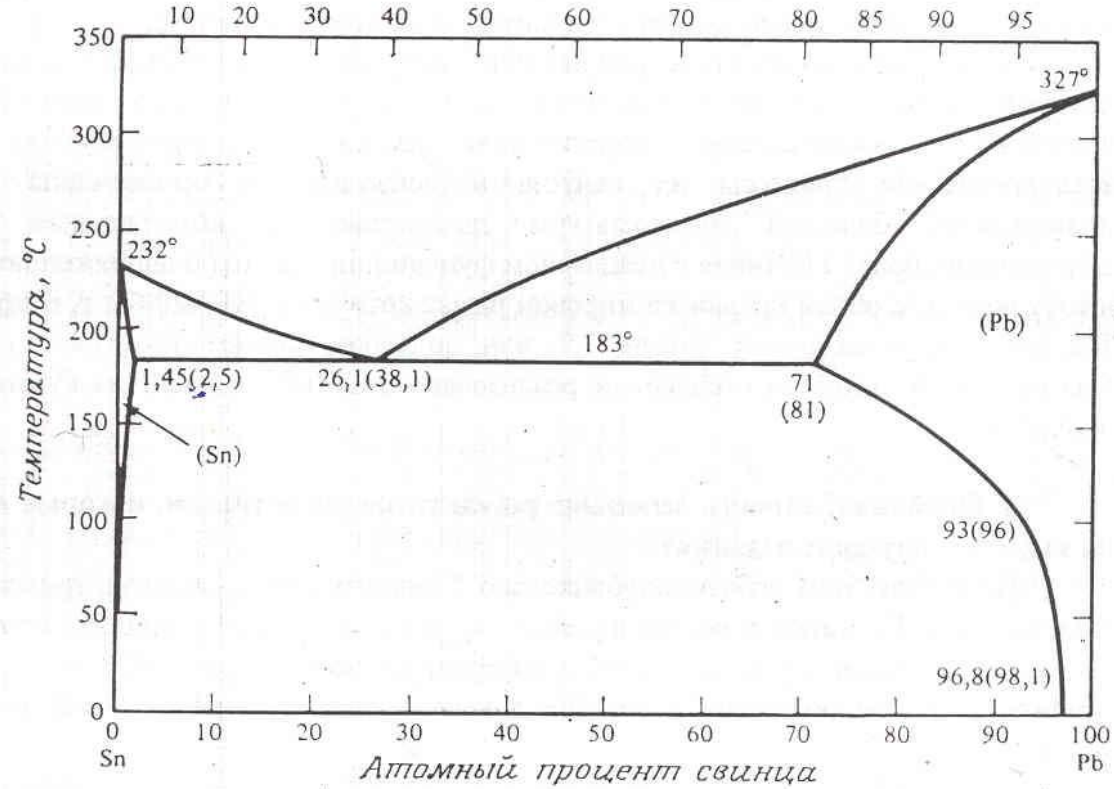


Pb/Mn

Процессы растворения металлов

В СВИНЦЕ

Весовой процент свинца



Pb/Sn

EMF-pH Diagram for Pb - H₂O - CO₂ System

Pb species = 0.015 mg/L; DIC = 18 mg C/L

I=0; 25°C

