



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

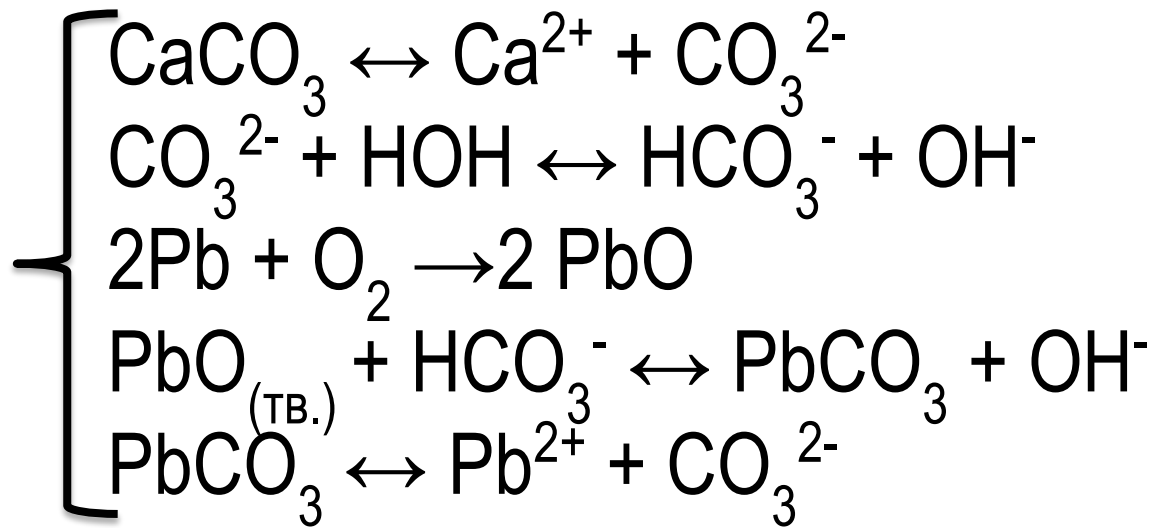
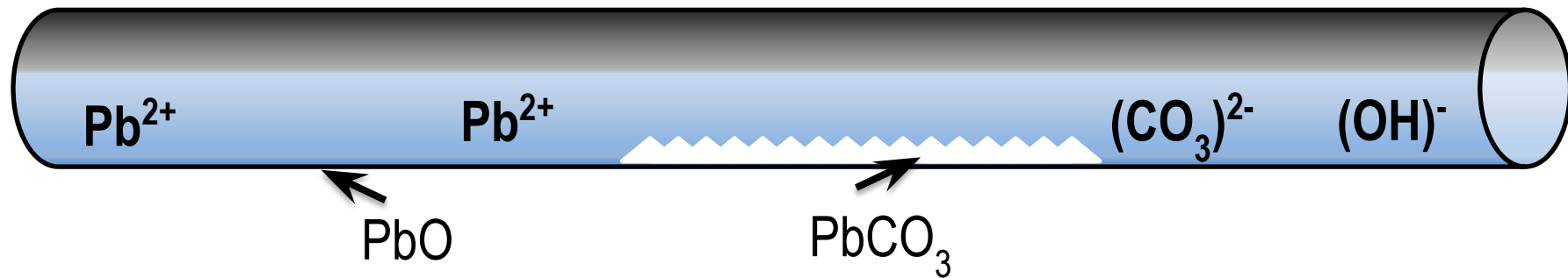
Задачи:

- 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

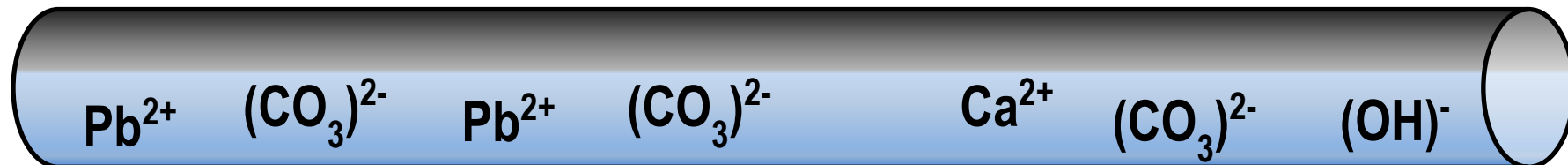
Ограничения решения задачи:

- будем считать, что вода в районе водозабора не содержит органических веществ.
- среда воды – слабощелочная ($\text{pH}=7,1-8$) [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



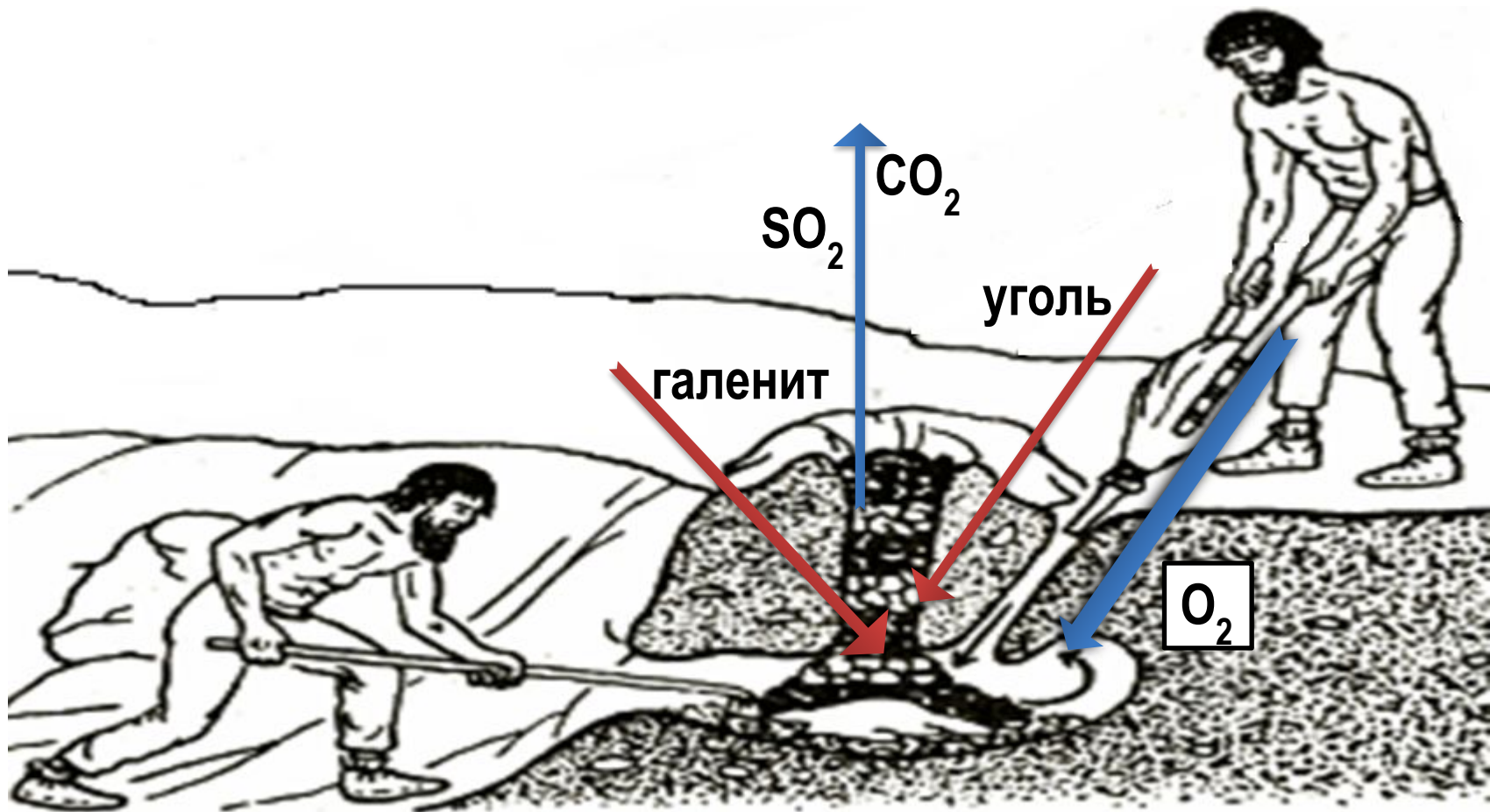
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)} = \sqrt[2]{3,8 * 10^{-9}} = 0,616 * 10^{-4} \text{ моль/л}$$

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

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

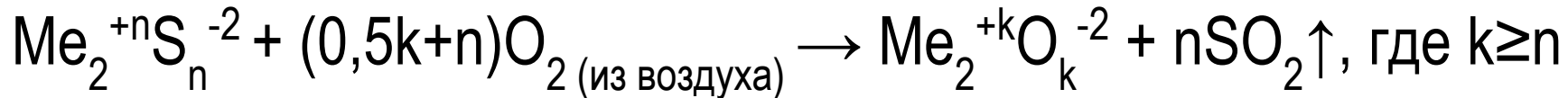
Вывод: ПДК ионов Pb^{2+} не была превышена

Выплавка металла

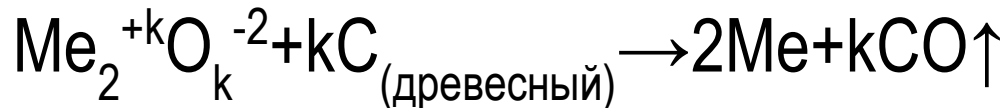


Химия процесса выплавки

I. Обжиг:



II. Восстановление:

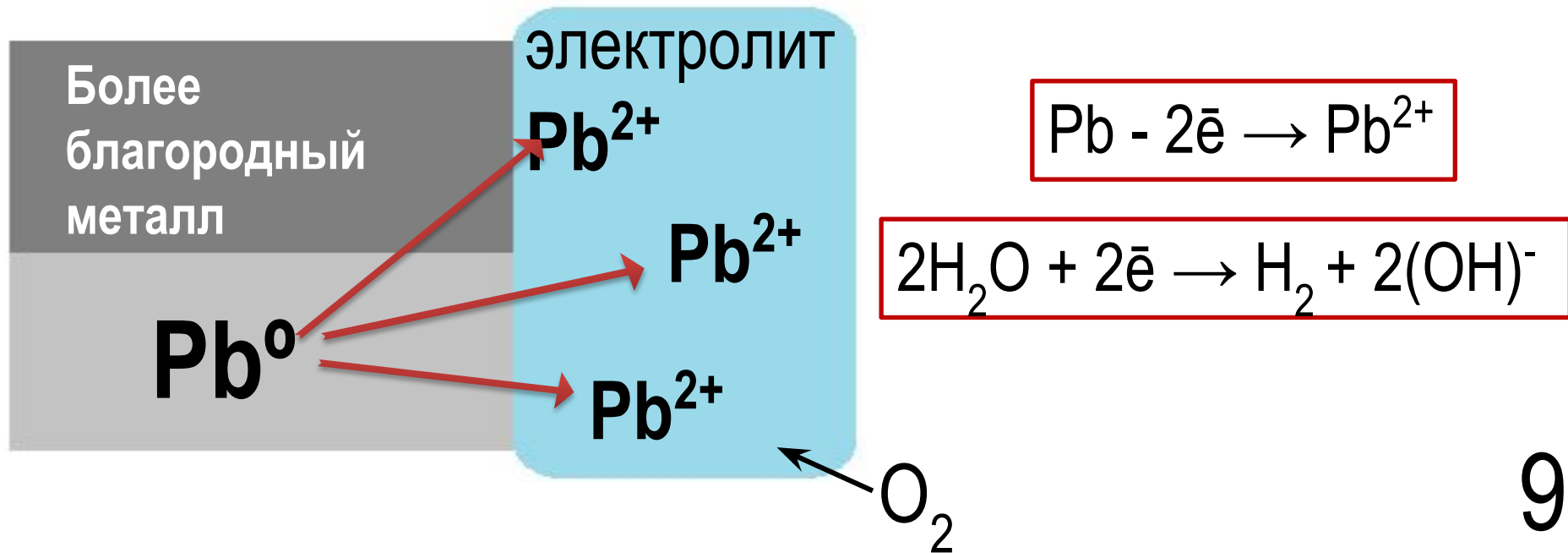


или

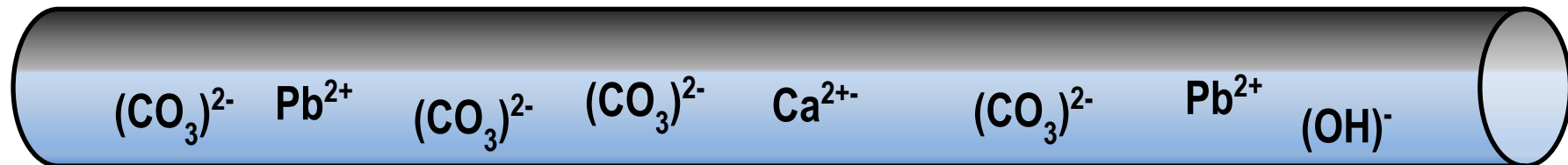


Электрохимическая коррозия

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



Электрохимическая коррозия



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

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

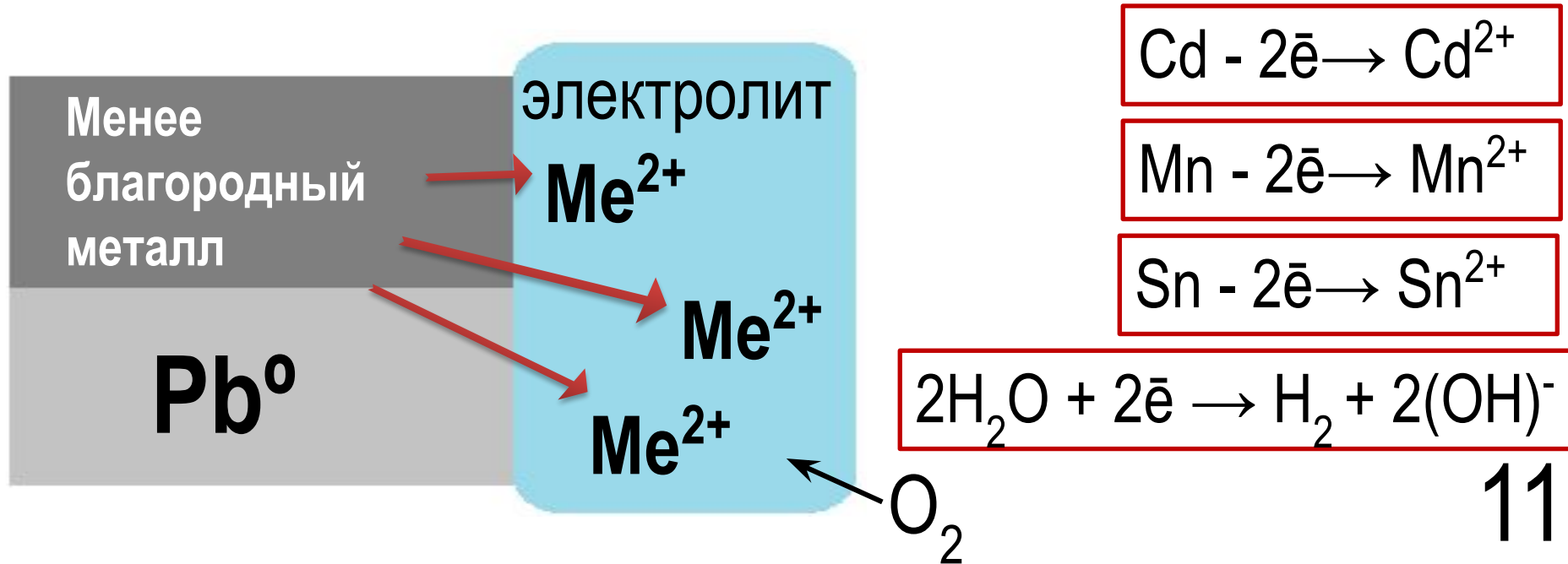
ПДК (Pb^{2+}) = 0,01 мг/л [25] $\Rightarrow$ ПДК(Pb^{2+}) не была превышена.

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

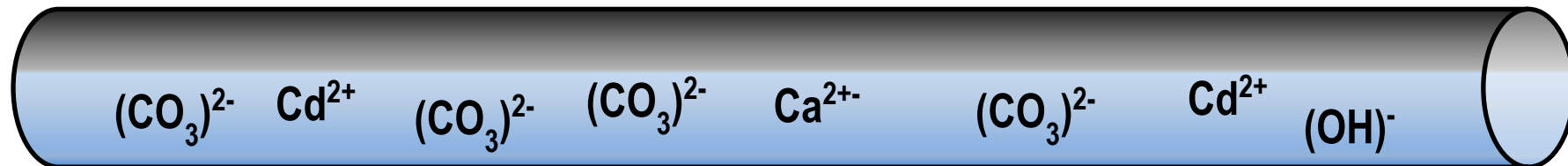
10

Электрохимическая коррозия

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



Электрохимическая коррозия



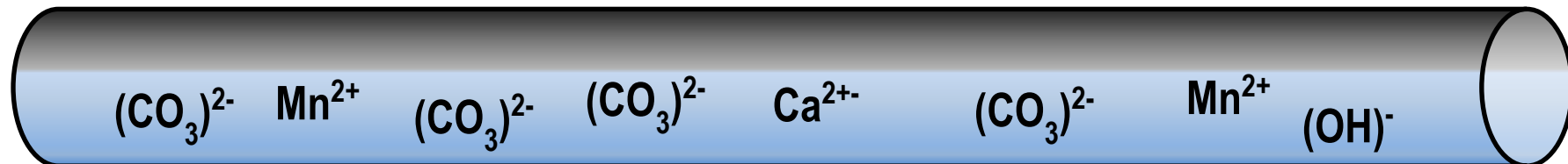
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)}$$

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

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



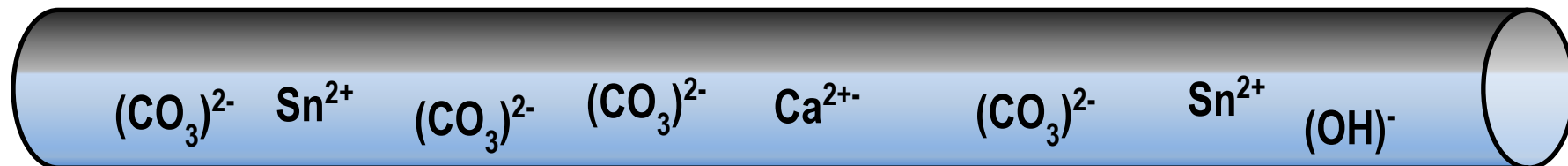
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)}$$

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

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



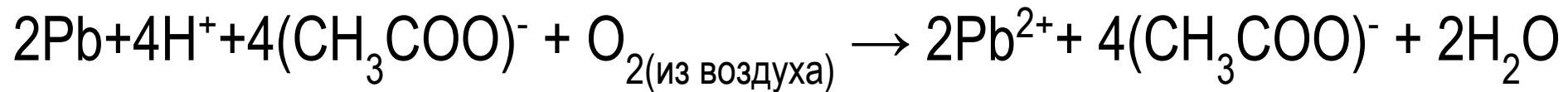
$$[\text{CO}_3^{2-}] = \sqrt{S(\text{CaCO}_3)}$$

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

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.

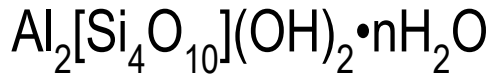
Общие выводы по задаче:

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	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	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

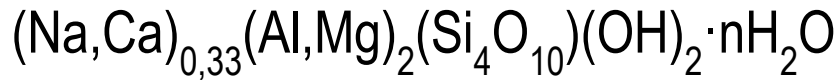
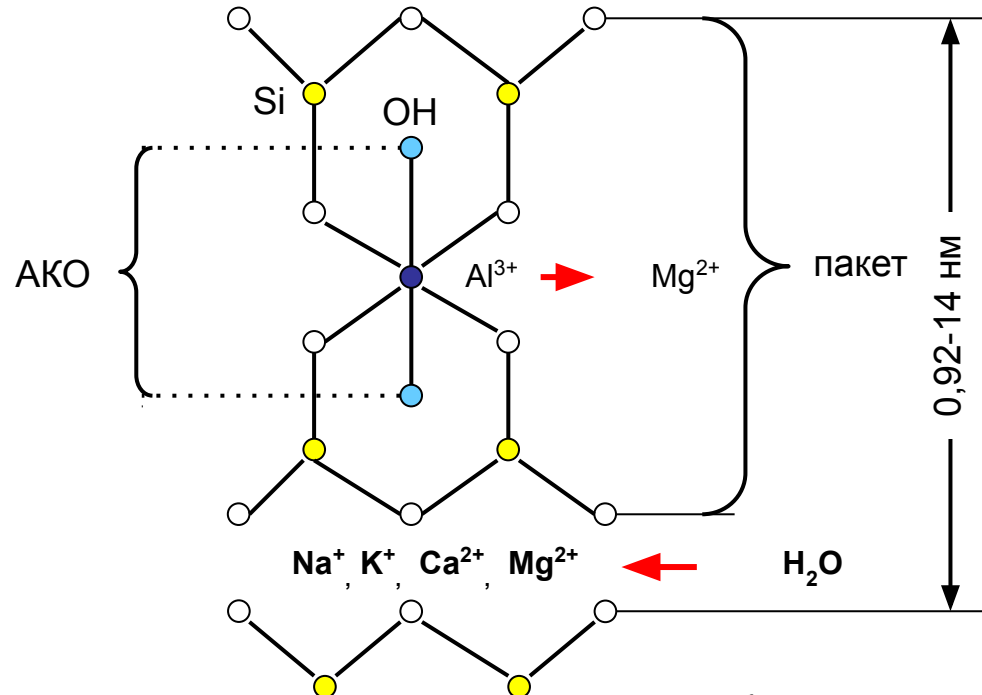


Схема кристаллической решетки монтмориллонита



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. Сюндюкова, 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. Сюндюкова, 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.Essington M.E. Soil and Water Chemistry. CRC Press. Boca Raton London New York Washington D.C. 2004. — 524 p.

Спасибо
за
внимание!

Трубы из чистого свинца

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

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

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

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

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

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: 978-92-4-012560-2

Галенит

Галенит – это минерал, имеющий примеси

соединений

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

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)

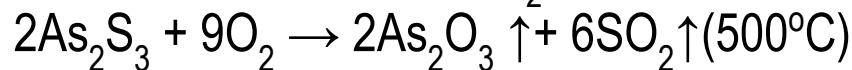
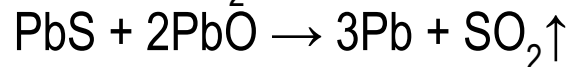
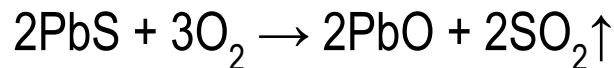
пиритом (FeS_2)

кварцем (SiO_2)

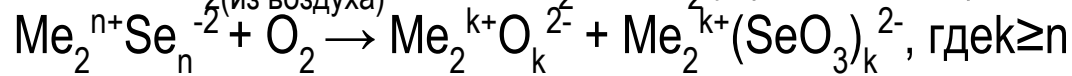
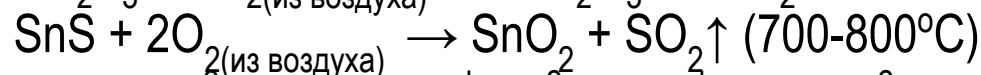
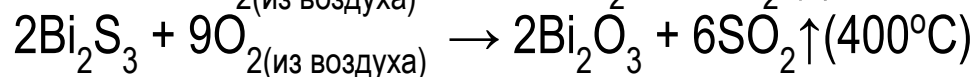
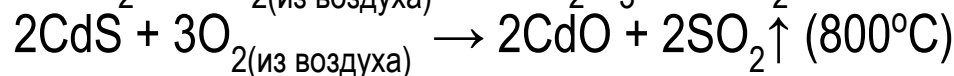
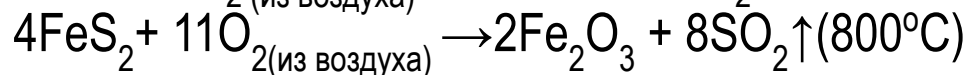
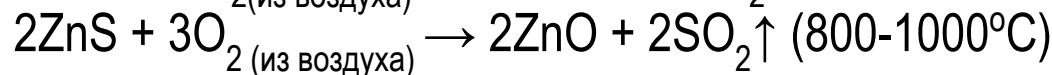
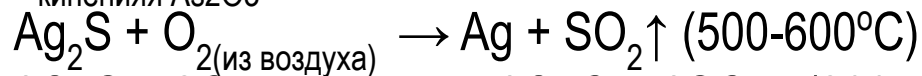
[17]

Химия процесса выплавки

I. Обжиг:



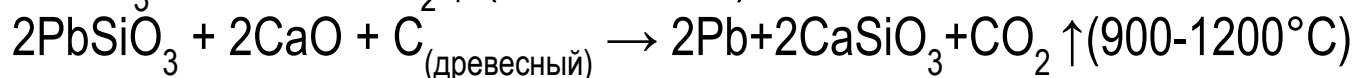
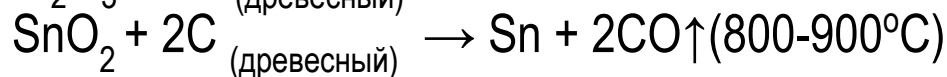
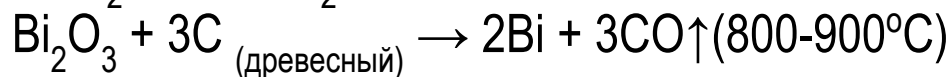
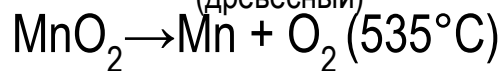
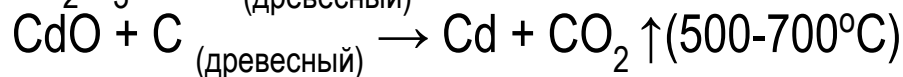
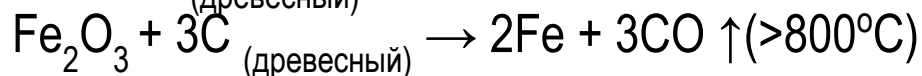
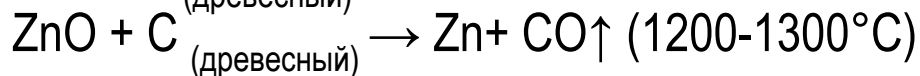
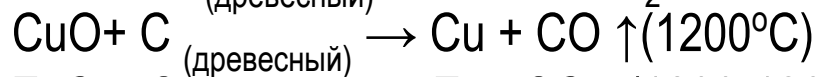
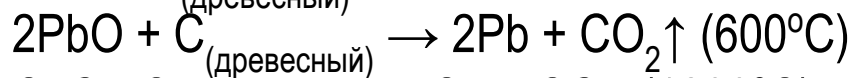
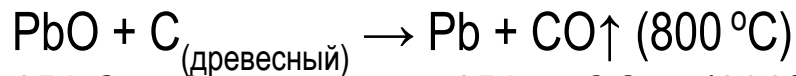
$t_{\text{кипения As}_2\text{O}_3} = 465^\circ\text{C} \Rightarrow \text{As в процессе обжига улетучивается}$



Например: $2\text{Cu}_2\text{Se} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{CuSeO}_3 (300^\circ\text{C}); \text{CuSeO}_3 \rightarrow \text{CuO} + \text{SeO}_2\uparrow (650^\circ\text{C})$

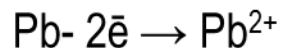
Химия процесса выплавки

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.

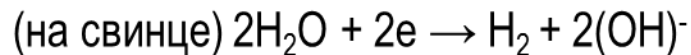
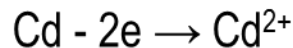
Вывод: ПДК ионов Pb^{2+} не была превышена

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: 978-924

Электрохимическая коррозия

В системе Pb/Cd протекают следующие процессы:



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

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

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

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

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

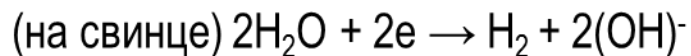
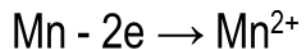
$$[\text{Cd}^{2+}] = 0,0018 \text{ мг/л}$$

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

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

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

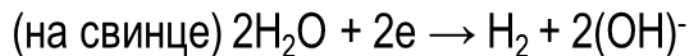
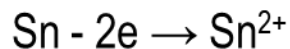
Вывод: ПДК ионов Mn^{2+} не была превышена

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: 978-92-4

Электрохимическая коррозия

В системе Pb/Sn протекают следующие процессы:



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

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

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

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

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

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

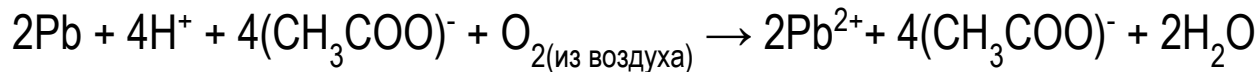
ПДК (Sn^{2+}) = 2 мг/л [25] $\Rightarrow$ ПДК не была превышена

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: 978-92-4-32424-4

«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) =>

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

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

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

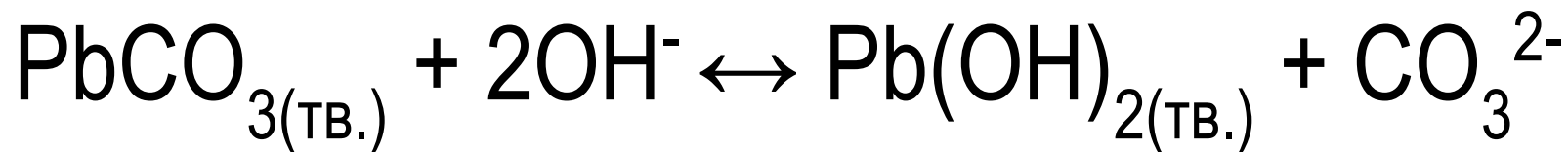
$$\text{по УХР: } n(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0,5n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 * 0,127\text{моль} = 0,0635\text{моль}$$

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

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

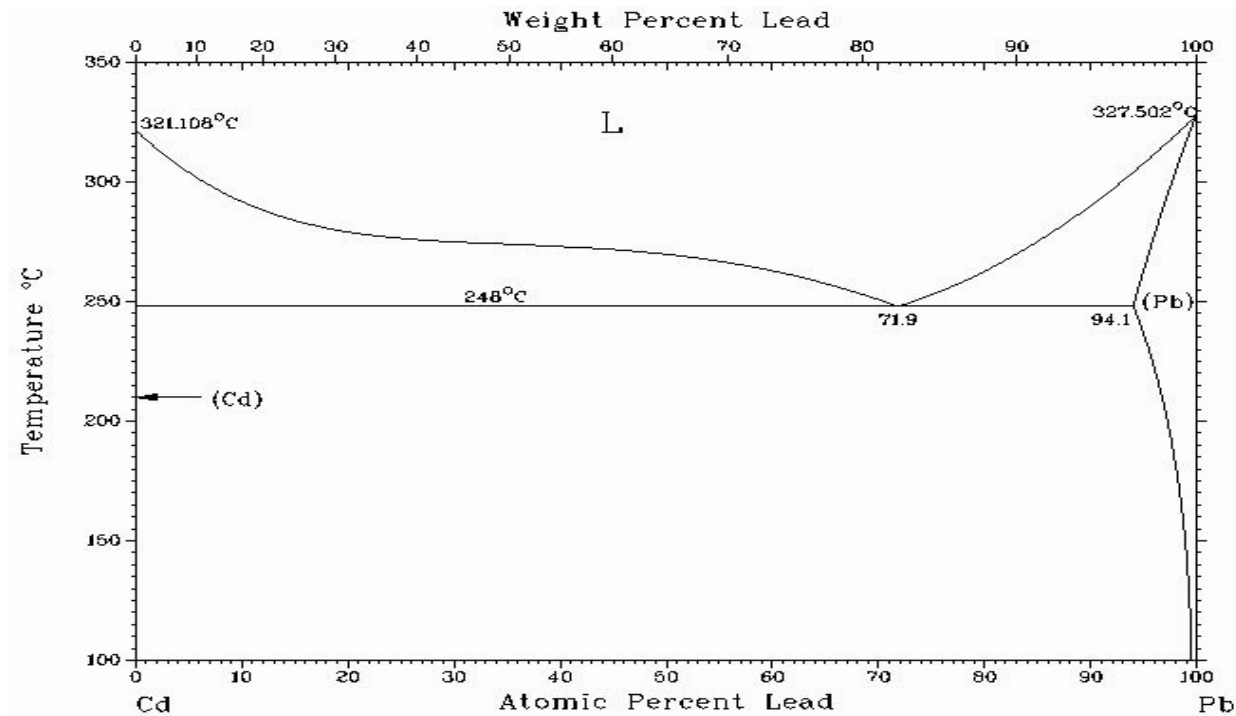
$$\text{ПДК } (\text{Pb}^{2+}) \mathbf{0,01 \text{ мг/л} [18] = 10^{-5}\text{г/л}}$$

Равновесие между карбонатом и основанием свинца

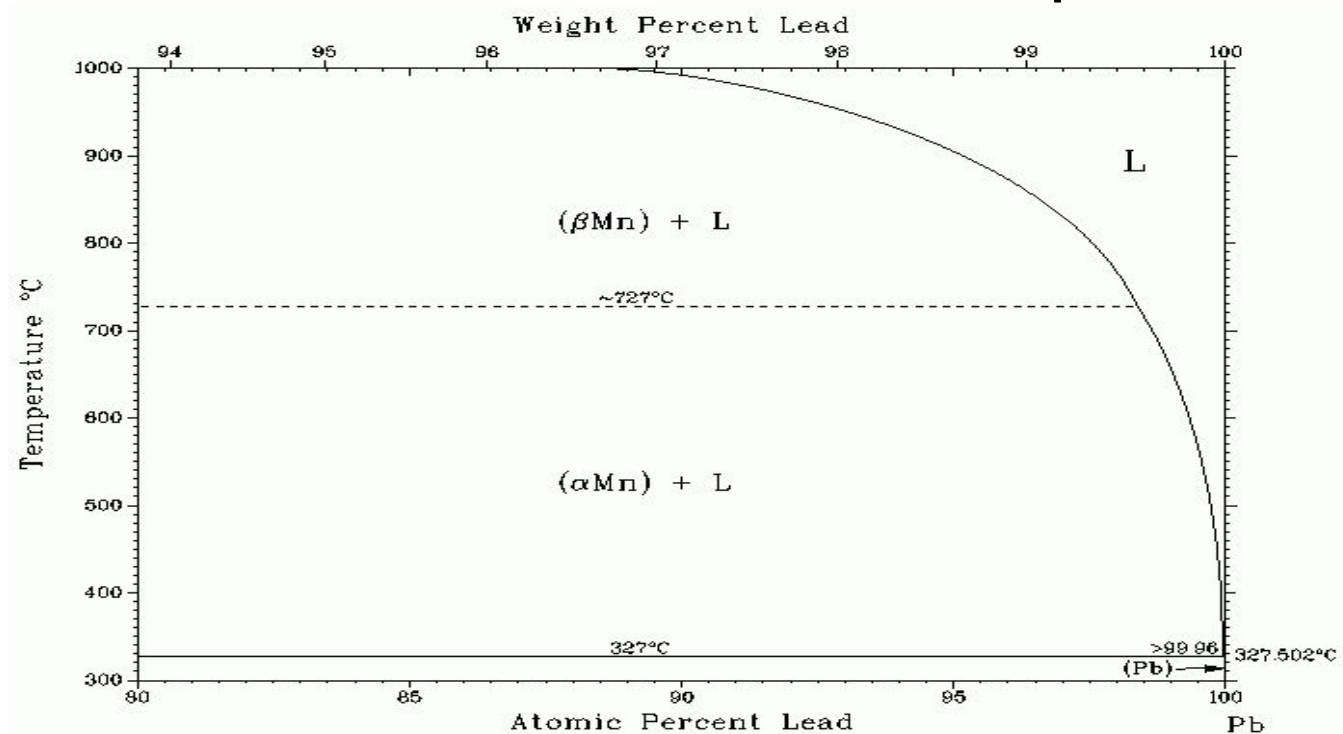


$$K = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2}$$

Процессы растворения металлов в свинце



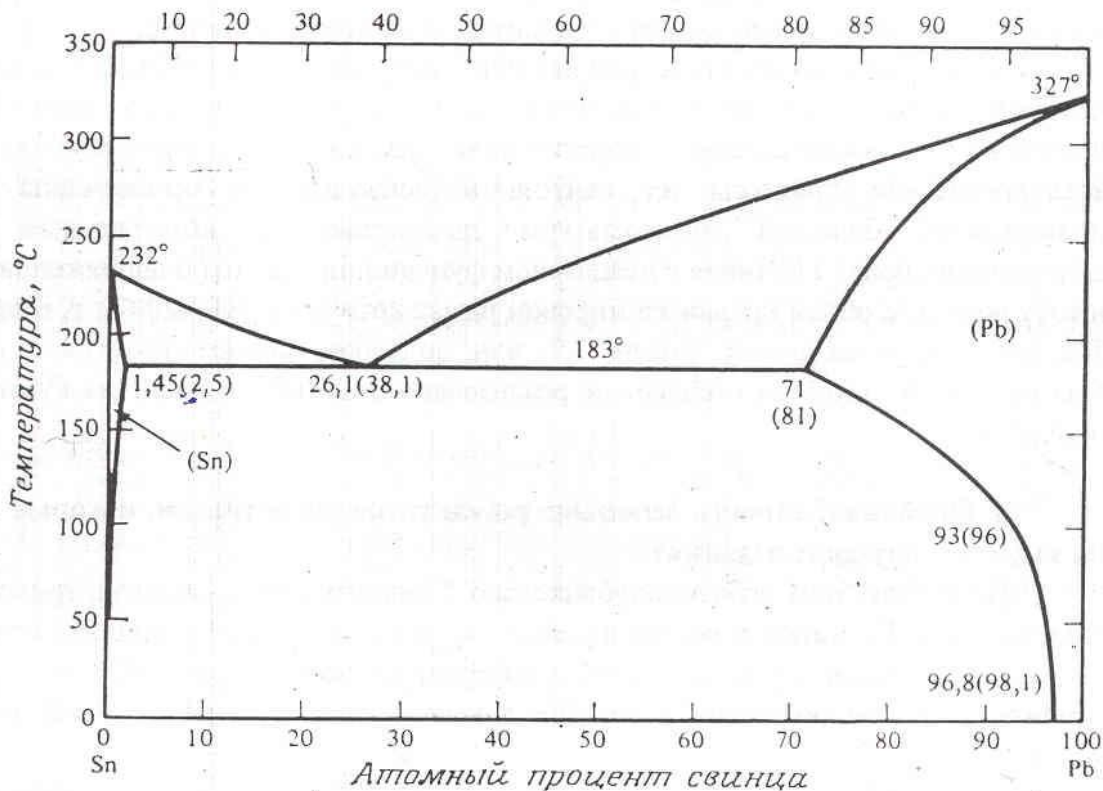
Процессы растворения металлов в свинце



Pb/Mn

Процессы растворения металлов В СВИНЦЕ

Весовой процент свинца

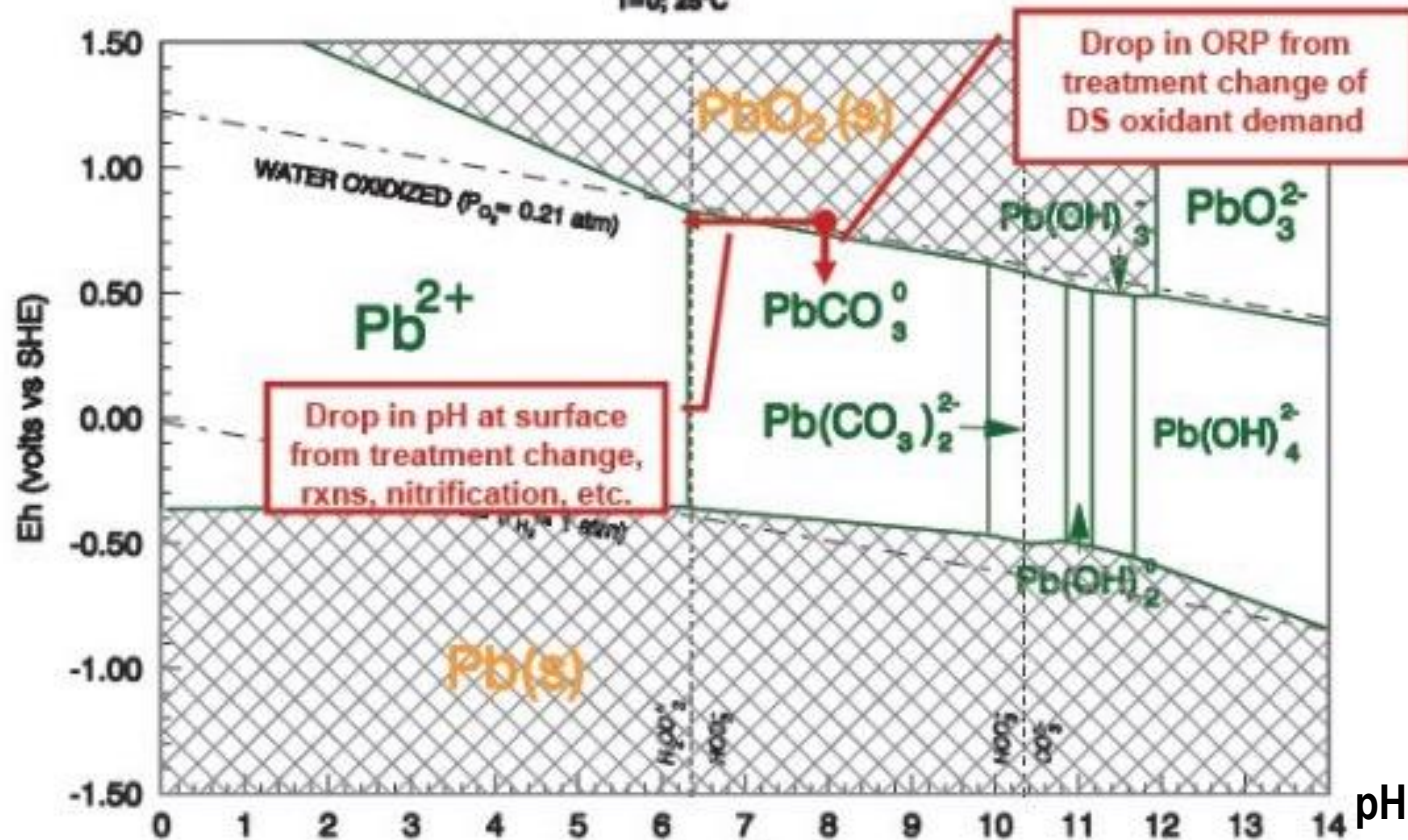


Pb/Sn

EMF-pH Diagram for Pb - H₂O - CO₂ System

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

I=0; 25°C



pH