

УДК 502.36+504.064

**УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ДИССОЦИАЦИИ И ГИДРОЛИЗА
ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОСФАТОВ И АРСЕНАТОВ**

А.М. ХАЛЕМСКИЙ,
доктор технических наук, генеральный директор ООО УПЕК,
Россия, Екатеринбург, ул. Шейнкмана, 20,
тел.: +7 (343) 371-03-15, e-mail: fortex-urpc@mail.ru.

С.В. СМIRНОВ,
кандидат химических наук, доцент кафедры химии УГЛТУ,
Россия, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37,
тел.: +7 (343) 262-9786, e-mail: smirnov343@yandex.ru.

Г.В. КИСЕЛЕВА,
кандидат технических наук, доцент кафедры химии УГЛТУ,
Россия, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37,
тел.: +7 (343) 262-9786, e-mail: gvkis2010@gmail.com.

С.Н. ДУЛЬЦЕВА,
зав. лабораторией ООО УПЕК,
Россия, Екатеринбург, ул. Шейнкмана, 20,
тел.: +7 (343) 371-0315, e-mail: fortex-urpc@mail.ru.

Л.А. ПАУТОВА,
научный сотрудник ООО УПЕК, студент второго курса УГЛТУ,
Россия, Екатеринбург, ул. Шейнкмана, 20,
тел.: +7 (343) 371-0315, e-mail: fortex-urpc@mail.ru.

Ключевые слова: удобрения, экология, химия, сточные воды, очистка, ионные равновесия, фосфаты, арсенаты.

Методы очистки органоминеральных композиций, которые применяются в качестве нетрадиционных удобрений, от избыточного фосфора и токсичного мышьяка основаны на осаждении фосфатов и арсенатов металлов. Реакции, протекающие в водных растворах, осложняются гидролизом анионов и катионов. Управление этими процессами осуществляется путем контроля и регулирования pH растворов. Оптимальные значения интервалов pH , которые обеспечивают заданные концентрации фосфора и мышьяка, получены методами математического моделирования ионных равновесий. Опыты, проведенные на природных и технологических пробах, показали адекватность математических моделей.

Использование реагента-окислителя ФЕРНЕЛ для очистки водно-дисперсных систем от соединений фосфора и мышьяка обеспечивает содержание примесей, не превышающее установленных нормативов ПДК. Остаточная концентрация мышьяка в растворе связана с процессами гидролиза катионов и анионов и с образованием следующих ионов и молекул: $H_2EO_4^-$, H_3EO_4 (где $E - P$ или As), $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ и $Fe(OH)_3$, соотношение которых зависит от pH растворов.

Результаты модельных экспериментов использованы при проведении занятий по химии и экологии для иллюстрации учебного материала реальными производственными ситуациями. Разработанные модели позволяют оценивать растворимость солей слабых кислот и слабых оснований в широком интервале pH растворов и разрабатывать условия реагентной очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов, арсенатов, фосфатов и других примесей. Использование результатов моделирования для анализа природно-технических геосистем способствует формированию экологического мировоззрения у студентов.

MANAGEMENT BY PROCESSES OF DISSOCIATION AND HYDROLYSIS AT CLEANING OF EFFLUENTS FROM PHOSPHATES AND ARSENATES

A.M. KHALEMSKYI,

doctor of engineering sciences, director general UPEC LTD,
Russia, Ekaterinburg, Sheinkman str., 20,
Phone: +7 (343) 371-0315, email: fortex-upec@mail.ru.

S.V. SMIRNOV,

candidate of chemical sciences, associate professor of department of chemistry USFEU,
620100, Russia, Ekaterinburg, Sibirsky tract, 37,
Phone: +7 (343) 262-9786, e-mail: smirnov343@yandex.ru.

G.V. KISELEVA,

candidate of engineering sciences, associate professor of department of chemistry USFEU,
620100, Russia, Ekaterinburg, Sibirsky tract, 37,
Phone: +7 (343) 262-9786, e-mail: gvkis2010@gmail.com.

S.N. DULCEVA,

manager by a laboratory UPEC LTD,
Russia, Ekaterinburg, Sheinkman str., 20,
Phone: +7 (343) 371-0315, e-mail: fortex-upec@mail.ru.

L.A. PAUTOVA,

research worker UPEC LTD,
Russia, Ekaterinburg, Sheinkman str., 20,
Phone: +7 (343) 371-0315, e-mail: fortex-upec@mail.ru.

Keywords: *fertilizer, ecology, chemistry, effluents, cleaning, ion equilibrium, phosphates, arsenates.*

Methods of cleaning of organo-mineral compositions which are applied as nonconventional fertilizers from excess phosphorus and toxic arsenic, are based on sedimentation of phosphates and arsenates of metals. The reactions proceeding in water solutions are complicated by hydrolysis of anions and cations. Control of these processes is exercised by regulation *pH* solutions. Optimum values of intervals *pH* which provide the set concentration of phosphorus and arsenic are received by methods of mathematical modeling of ionic равновесия. The experiments made on natural and technological tests have shown adequacy of mathematical models.

The use of reagent FERNEL for cleaning of water and disperse systems from connections of phosphorus and arsenic provides maintenance of admixtures, not exceeding the set norms of MAC. The remaining concentration of arsenic in solution is related to the processes of hydrolysis of cations and anions and with formation of next ions and molecules: $H_2O_4^{2-}$, $H_2EO_4^-$, H_3EO_4 (where $X - P$ or As), $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ and $Fe(OH)_2$, correlation of that depends on *pH* solutions.

The results of model experiments drawn on during realization of employments on chemistry and ecology for illustration of educational material the real productive situations. The worked out models allow to estimate solubility of salts of weak acids and weak grounds in the wide interval of *pH* solutions and develop the terms of the cleaning of effluents from cations of heavy metals, arsenates, phosphates of and other of admixtures. Drawing on design results assists forming of ecological world view for students.

Цель работы

Фосфор и мышьяк относятся к *p*-элементам V группы. При сходстве физико-химических свойств соединения этих элемен-

тов различаются биологической активностью. Фосфор является одним из важнейших биогенных элементов. Массовая доля мышьяка в организме человека

составляет около 10^{-6} %, а фосфора – 0,95 %. Фосфор содержится в нуклеиновых кислотах, АТФ, костях и зубах. Мышьяк встречается в мозговой и мышечной

тканях, накапливается в волосах. Среди их соединений встречаются вредные и токсичные вещества. Токсичные соединения фосфора применяют для борьбы с вредителями растений и животных. Некоторые высокотоксичные соединения фосфора и мышьяка используются в составе боевых отравляющих веществ.

Значительное количество фосфора входит в состав моющих средств, которые, попадая в сточные воды, мигрируют и накапливаются в природных источниках и донных отложениях, вызывая эвтрофикацию водоемов. Кислородсодержащие соединения фосфора и мышьяка сопутствуют рудам цветных металлов, в связи с чем мощным техногенным источником поступления соединений фосфора и мышьяка в природные источники и донные отложения являются пирометаллургические технологии. Таким образом, частичную или полную очистку от соединений фосфора и мышьяка следует производить как в технологии водопотребления, так и при использовании донных отложений в качестве нетрадиционных удобрений [1–3].

Согласно установленным гигиеническим нормативам «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» (ГН 2.1.5.689-98) ПДК составляют для мышьяка $0,05 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ и для фосфора $3,5 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ в пересчете на PO_4^{2-} . Повышенные концентрации биогенных соединений фосфора приводят к эвтро-

фикации водоемов, соединения мышьяка отравляют организмы. Совершенствование технологий очистки природных объектов является важной задачей промышленной экологии, решение которой должно обеспечить качественные показатели поверхностных источников водоснабжения и сохранить природу для потомков.

В данной работе рассматриваются результаты использования высокоэффективного реагента-окислителя ФЕРНЕЛ (табл. 1), содержащего феррат(VI) калия и щелочные агенты [4], для обезвреживания и очистки водно-дисперсных систем растворимыми соединениями фосфора и мышьяка. Реагент ФЕРНЕЛ предназначен для очистки от примесей, обладающих восстановительными свойствами, например, фенола, формальдегида, марганца(II) и т.п. [5–7]. Преимуществом реагента ФЕРНЕЛ по сравнению с традиционными окислителями на основе соединений хлора и марганца является отсутствие вторичного загрязнения продуктами восстановления железа(VI) и дополнительное

осветление растворов гидроксидом железа(III), выступающим в роли коагулянта. Например, в технологии очистки шахтных вод от водорастворимых соединений марганца(II) [7], в которых реагент использован для окисления марганца(II) и осаждения его в виде MnO_2 , одновременно с гидроксидом железа(III) в виде гидроксидов и ферритов со структурой шпинели соосаждаются катионы цинка, меди(II), свинца(II) и других тяжелых металлов.

Анализ закономерностей образования осадков в зависимости от компонентного состава и pH растворов осуществлялся методами математического моделирования с использованием приложения MathCad. Адекватность полученных моделей в интервале оптимальных условий осаждения примесей подтверждалась экспериментами с использованием модельных и технологических растворов.

Результаты модельных экспериментов использованы при проведении учебных занятий по химии и экологии для иллюстрации учебного материала реальными производственными ситуациями.

Таблица 1

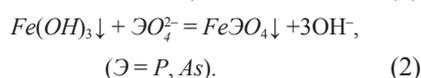
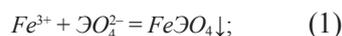
Интервалы содержания химических компонентов в реагенте ФЕРНЕЛ

Компоненты	Массовая доля компонента, %	
	Категория «Б»	Категория «Д»
Железо общее	7,1–11,8	11,2–15,1
Окисляющие соединения в пересчете на K_2FeO_4	25,2–40,3	30,5–40,1
Гидроксиды в пересчете на KOH	47,2–68,1	34,4–52,8
Сульфаты в пересчете на SO_4^{2-}	3,1–5,8	4,5–7,2
Оксидные соединения в пересчете на Fe_2O_3	2,1–2,6	2,5–3,0

Например, применительно к теме «Равновесия в насыщенных растворах электролитов» разработана учебная модель, позволяющая производить количественную оценку растворимости солей слабых кислот и слабых оснований в широком интервале значений pH . Эта модель используется для рассмотрения вариантов реагентной очистки водно-дисперсных систем от катионов тяжелых металлов, арсенатов, фосфатов и других примесей. Как показывает опыт, использование результатов моделирования для анализа природно-технических геосистем способствует формированию экологического мировоззрения у студентов [8, 9].

Полученные результаты

Соединения p -элементов V группы характеризуются набором степеней окисления от «-3» до «+5». Обработка водно-дисперсных систем реагентом-окислителем ФЕРНЕЛ, содержащим K_2FeO_4 , обеспечивает окисление соединений фосфора и мышьяка до фосфат(V)- и арсенат(V)-анионов. Образующееся в результате восстановления FeO_4^{2-} железо(III) осаждает эти примеси в виде $FePO_4$ и $FeAsO_4$. В нейтральной и щелочной средах железо(III) присутствует в виде малорастворимого $Fe(OH)_3$. Равновесные концентрации фосфат- и арсенат-ионов определяются в кислых растворах реакциями осаждения (1), а в нейтральных – переосаждения (2):



Очистка водных растворов путем осаждения малорастворимых фосфата и арсената железа(III) осложняется гидролизом анионов PO_4^{2-} , AsO_4^{2-} и катионов железа(III). Остаточная концентрация мышьяка в растворе связана с образованием следующих ионов и молекул: $H\mathcal{O}O_4^{2-}$, $H_2\mathcal{O}O_4^-$, $H_3\mathcal{O}O_4$, (где $\mathcal{O} = P$ или As) и $Fe(OH)_3$, соотношение которых зависит от pH растворов. Термодинамические равновесия реакции (1) описываются соответствующими произведениями растворимости PP , значения которых приведены в табл. 2. В щелочных растворах остаточные концентрации анионов зависят от прочности химических связей в осадках гидроксида и солей железа(III) и определяются через значения произведений растворимости:

$$[\mathcal{O}O_4^{2-}] = \frac{10^{3(pH-14)} PP_{Fe\mathcal{O}O_4}}{PP_{PP_{Fe(OH)_3}}}, \quad (3)$$

($\mathcal{O} = P, As$).

Растворимость S солей железа(III) в кислых растворах определяется суммарной концентрацией

$\mathcal{O}O_4^{2-}$, $H\mathcal{O}O_4^{2-}$, $H_2\mathcal{O}O_4^-$, $H_3\mathcal{O}O_4$, (где $\mathcal{O} = P$ или As):

$$S = [Fe^{3+}] = [\mathcal{O}O_4^{2-}] + [H\mathcal{O}O_4^{2-}] + [H_2\mathcal{O}O_4^-] + [H_3\mathcal{O}O_4]. \quad (4)$$

Выразив концентрации анионов через константы диссоциации соответствующих кислот (см. табл. 2), после преобразований получаем зависимость между растворимостью и pH раствора:

$$S_{Fe\mathcal{O}O_4} = \sqrt{PP_{Fe\mathcal{O}O_4} \left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_3} + \frac{10^{-2pH}}{K_2K_3} + \frac{10^{-3pH}}{K_1K_2K_3} \right)}, \quad (\mathcal{O} = P, As). \quad (5)$$

Решения выражений (3)–(5) в широком интервале pH растворов находились с помощью приложения MathCad. На рис. 1 приведена расчетная кривая растворимости фосфата и арсената железа(III) в зависимости от pH . В связи с близостью термодинамических констант для кислот и солей фосфора(V) и мышьяка(V) кривые растворимости и в выбранном масштабе практически совпадают.

Таблица 2

Термодинамические константы некоторых соединений, характеризующие ионные равновесия в водных растворах [7]

Химическая формула		Константа диссоциации	
Название	Формула	Обозначение	Значение
Гидроксид железа (III) свежеприготовленный	$Fe(OH)_3$	$PP_{Fe(OH)_3}$	$6,3 \cdot 10^{-38}$
Арсенат железа (III)	$FeAsO_4$	PP_{FeAsO_4}	$5,8 \cdot 10^{-21}$
Фосфат железа (III)	$FePO_4$	PP_{FePO_4}	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ортомышьяковая кислота	H_3AsO_4	K_1	$5,6 \cdot 10^{-3}$
		K_2	$1,7 \cdot 10^{-7}$
		K_3	$2,95 \cdot 10^{-12}$
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	K_1	$7,1 \cdot 10^{-3}$
		K_2	$6,2 \cdot 10^{-8}$
		K_3	$5,0 \cdot 10^{-13}$

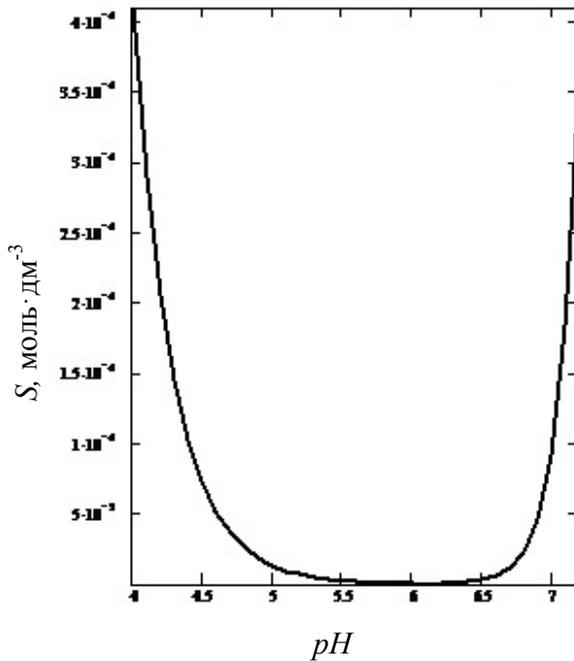


Рис. 1. Обобщенная расчетная кривая общей концентрации S для ЭO_4^{2-} ($\text{Э} = \text{P}, \text{As}$) в зависимости от pH раствора

Оптимальные интервалы pH определены как точки пересечения графика с горизонтальными прямыми, отвечающими значениям $\text{ПДК}_{\text{PO}_4^{3-}}$ и ПДК_{As} . Осаждение мышьяка в виде арсената железа(III) до остаточных концентраций ниже $0,05 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ обеспечивается в интервале от 5,9 до 6,2 единиц pH . Остаточные концентрации фосфат-ионов не превышают $3,5 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ при осаждении фосфата железа(III) в интервале от 4,7 до 7,2 единиц pH . При анализе моделей не учитывалась ионная сила растворов, и параметры процессов следует уточнять, исследуя реальные технологические растворы.

Выводы и рекомендации

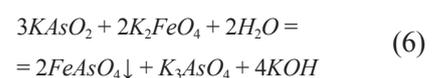
Использование реагента-окислителя ФЕРНЕЛ для очистки водно-дисперсных систем от соединений фосфора и мышьяка обеспечивает содержание приме-

сей, не превышающее установленных нормативов ПДК. Остаточная концентрация фосфора и мышьяка в растворе связана с образованием в результате гидролиза HЭO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{ЭO}_4^-$, $\text{H}_3\text{ЭO}_4$, (где $\text{Э} - \text{P}$ или As) и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, соотношение которых зависит от pH растворов. При pH более 8 происходит практически необратимое осаждение гидроксида железа(III). Оптимальные интервалы pH осаждения фосфата и арсената железа(III) составляют 4,7–7,2 и 6,5–7,0 единиц соответственно. Лабораторные испытания, проведенные на модельных и технологических растворах, показали их адекватность математическим моделям.

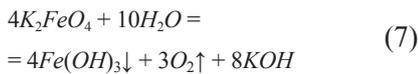
В отличие от мышьяка, соединения которого встречаются в природных источниках и в промышленных стоках, содержащие фосфор природные источники и сточные воды имеют как техно-

генное, так и хозяйственно-бытовое происхождение. Большая часть этих соединений представлена фосфатами, которые можно осадить сравнительно дешевыми и доступными соединениями алюминия, магния или кальция. Использование реагента ФЕРНЕЛ оправдано при очистке хозяйственно-бытовых сточных вод и донных осадков, предназначенных для использования в качестве нетрадиционных удобрений, в которых присутствуют соединения фосфора(III) или фосфорорганические соединения. Реагент ФЕРНЕЛ может быть использован также для обеззараживания очищенных хозяйственно-бытовых сточных вод или поверхностных источников в технологиях водоподготовки.

В природных и сточных водно-дисперсных системах наиболее устойчивы соединения мышьяка(III), токсичность которых в десятки раз выше по сравнению с токсичностью мышьяка(V). Реагент ФЕРНЕЛ снижает токсичность соединений мышьяка, переводя их в соли мышьяковой кислоты. В настоящее время K_2FeO_4 является единственным окислителем, который без дополнительной обработки способен снизить остаточную концентрацию мышьяка до нормативных значений ПДК_{As} . Например, очистка раствора, содержащего арсенит калия, сопровождается образованием практически нерастворимого арсената железа(III):



Для полной очистки раствора от мышьяка следует брать избыток K_2FeO_4 . В отсутствие других восстановителей избыток феррата(VI) калия разлагается с образованием коллоидного гидроксида железа(III), который способствует дополнительному осветлению раствора:



На рис. 2 представлена принципиальная технологическая схема, рассчитанная на непре-

рывную очистку от мышьяка 10^3 м^3 природных вод. Для экспериментов использовалась вода поверхностного источника водоснабжения, в которой растворялся $NaAsO_2$ до концентрации $1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. Предлагаемое для очистки природной воды устройство представляет набор модулей, которые достаточно легко транспортируются к месту установки и монтируются в любых помещениях, в которых обеспечен температурный режим не ниже $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Работа отдельных

модулей устройства контролируется и управляется с помощью специального блока, что позволяет осуществлять очистку в полуавтоматическом режиме.

Разработанные модели ионных равновесий с участием солей фосфорной и мышьяковой кислот в широком диапазоне pH , а также примеры очистки природных и сточных вод от токсичных примесей рекомендуется использовать в курсах химии и экологии при проведении учебных занятий со студентами.

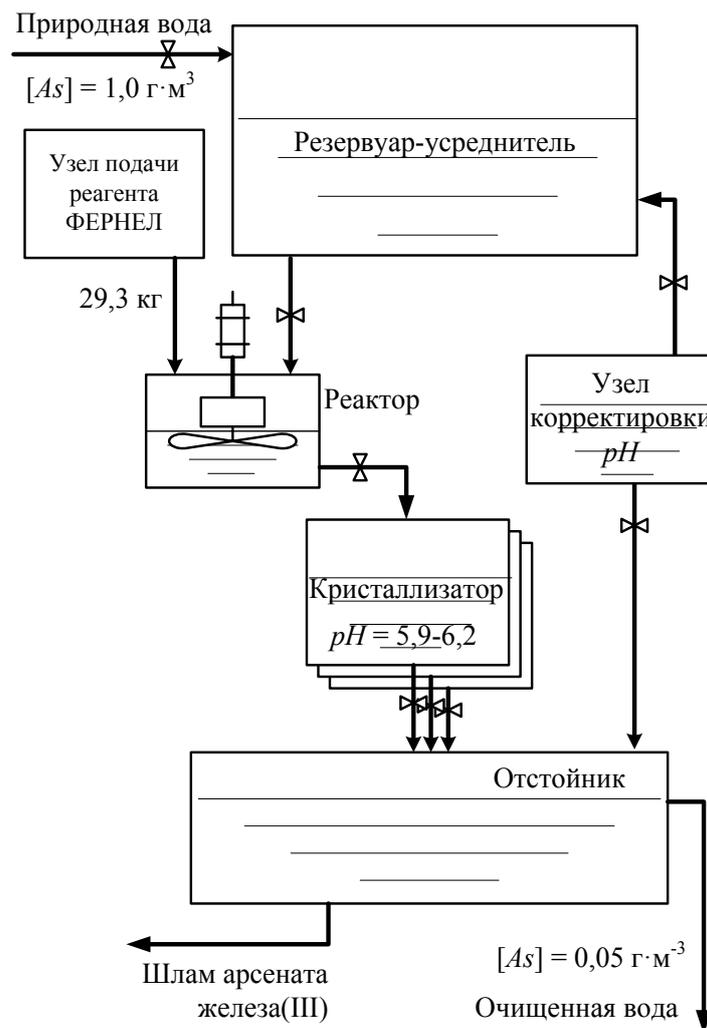


Рис. 2. Принципиальная схема очистки природных вод в расчете на 10^3 м^3

Библиографический список

1. Залесов С.В., Фролова Е.А., Лисина Е.И. Возможности использования нетрадиционных удобрений при выращивании посадочного материала в лесных питомниках // Вестник Башкир. гос. аграр. ун-та. 2015. № 2. С. 104–107.
2. Влияние внесения нетрадиционных удобрений на рост сеянцев сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) / С.В. Залесов, А.Г. Магасумова, Е.П. Платонов [и др.] // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/120-14823> (дата обращения: 10.10.2014).
3. Эффективность внесения нетрадиционных удобрений при выращивании посадочного материала сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) / С.В. Залесов, А.Г. Магасумова, Е.А. Фролова, Я.И. Вайсман // Аграрный вестник Урала. 2015. № 2 (132). С. 45–48.
4. Пат. 2381180 Российская Федерация, МПК С 01 G 49/00. Способ получения окислителя на основе ферратов щелочных металлов и установка для его осуществления / Халемский А.М., Смирнов С.В., Келнер Л.; заявл. 08.10.07; опубл. 10.02.10, Бюл. № 4.
5. Халемский А.М., Смирнов С.В., Киселева Г.В. Очистка сточных вод, содержащих фенол и формальдегид, соединениями хрома(VI) и железа(VI) // Леса России и хоз-во в них. 2014. № 1(48). С. 68.
6. Паутова Л.А., Смирнов С.В., Киселева Г.В. Реагентная очистка растворов сульфата натрия от ванадия и марганца // Леса России и хоз-во в них. 2014. № 4(51). С. 85.
7. Халемский А.М., Смирнов С.В. Очистка шахтных вод остановленных медных рудников // Леса России и хоз-во в них. 2014. № 1(48). С. 70.
8. Смирнов С.В., Киселева Г.В. Формирование экологического мировоззрения у студентов технических направлений // Леса России и хоз-во в них. 2015. № 2(53). С. 68.
9. Смирнов С.В., Киселева Г.В., Рогожкин В.В. Особенности преподавания химии и экологии. Примеры производственных ситуаций // Инженерная школа XXI века: традиции, достижения, инновации, матер. науч.-метод. конф. с междунар. участием / Урал. гос. лесотехн. ун-т. Екатеринбург, 2016. С. 141–143.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

Bibliography

1. Zalesov S.V., Frolova E.A., Lisina E.I. Possibilities of use of nonconventional fertilizers at cultivation of landing material in forest nurseries // The Bulletin of the Bashkir state agricultural university. 2015. No. 2. P. 104–107.
2. Influence of introduction of nonconventional fertilizers on growth of seedlings of a pine ordinary (*Pinus sylvestris* L.) / S.V. Zalesov, A.G. Magasumova, E.P. Platonov [et al.] // Modern problems of science and education. 2014. No. 6. URL: <http://www.science-education.ru/120-14823> (дата обращения: 10.10.2014).
3. Efficiency of making of nonconventional fertilizers at cultivation of landing material of a pine ordinary (*Pinus sylvestris* L.) / S.V. Zalesov, A.G. Magasumova, E.A. Frolova, Ya.I. Weismann // Agrarian bulletin of the Urals. 2015. No. 2 (132). P. 45–48.
4. Pat. 2381180 Of The Russian Federation. IPC C 01 G 49/00. The oxidative method of producing a dye based on ferrates of alkaline metals and plant for its implementation / Khalemskiy A.M., Smirnov S.V., Kelner L.; Appl. 08.10.07; publ. 10.02.10, Bulletin No. 4.
5. Khalemskiy A. M., Smirnov S. V., Kiseleva G.V. Purification of wastewater containing phenol and formaldehyde with chromium compounds(VI) and iron(VI) // The Woods of Russia and economy in them. 2014. №1(48). P. 68.
6. Pautova L. A., Smirnov S. V., Kiseleva G.V. Reagent purification of solutions of sodium sulphate from vanadium and manganese // The Woods of Russia and economy in them. 2014. №. 4 (51). P. 85.

7. Khalemskiy A. M., Smirnov S. V. Purification of the mine water of stopped copper mines // The Woods of Russia and economy in them. 2014. №. 1 (48). P. 70.
 8. Smirnov S.V., Kiseleva G.V. Formation of ecological worldview at students of the technical directions // The Woods of Russia and economy in them. 2015. №. 2 (53). P. 68.
 9. Smirnov S.V., Kiseleva G.V., Rogozhkin V.V. Characteristics of teaching students chemistry and ecology. Examples of work situations // Engineering school of the XXI century: traditions, achievements, innovations: materials of scientific conference with international participation / Ural. state forest engineering. Univ. Ekaterinburg. 2016. P. 141–143.
 10. Lurie Yi.Yi. Handbook of analytical chemistry. M.: Chemistry. 1989. 448 p.
-
-