



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «ЧПУ»)

ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ХИМИИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАМОВ ТЕПЛОВЫХ СТАНЦИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ  
СТОЧНЫХ ВОД

Выпускная квалификационная работа  
по направлению 44.03.05 Педагогическое образование  
код, направление  
Направленность программы бакалавриата  
« Химия. Биология »

Выполнил (а):  
Студент (ка) группы ОФ-501/064-5-1  
Кульмухамедова Диана Бакытжановна

Работа рекомендована к защите  
рекомендована/не рекомендована  
« 19 » мая 2016 г.  
зав. кафедрой химии и МОХ  
(название кафедры)  
Сычев В.А. Сычев В.А.

Научный руководитель:  
к.х.н., доцент  
Ср Сутягин А.А.

Челябинск  
2016 год

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. КИСЛОТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД И СПОСОБЫ ЕГО УСТРАНЕНИЯ.....	6
1.1 Образование кислых вод.....	6
1.2 Методы нейтрализации кислых вод.....	9
1.3 Шламы химической водоочистки.....	11
1.4 Химико-экологическое состояние вод реки Сак-Элга.....	15
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	23
2.1 Получение образцов.....	23
2.2 Характеристика воды.....	23
2.3 Характеристика шламов химической водоочистки.....	26
2.4 Методы анализа.....	30
2.5 Методика исследования.....	34
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ШЛАМОВ ТЭС НА СТЕПЕНЬ ОСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, ЦИНКА И МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ.....	37
3.1 Показатели рН.....	37
3.2 Степени осаждения.....	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	45
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	46
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	51

## ВВЕДЕНИЕ

Южный Урал – крупнейший промышленный центр России, который богат природными ископаемыми. Следствием развития промышленного комплекса региона является возникновение ряда серьезных экологических проблем, во многом связанных с деятельностью металлургической отрасли. Например, в Карабашском городском округе Челябинской области в настоящее время существует серьезная экологическая проблема, связанная с деятельностью Карабашского медеплавильного комбината (КМК), кислые воды которого попадая в р. Сак-Элга загрязняют водный бассейн Южного Урала (по данным Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации и Челябинского областного центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды [16]). При этом, экологические проблемы, обусловленные деятельностью КМК, выходят за территорию района, распространяясь на весь Уральский регион.

Отходами горно-металлургических предприятий являются кислые рудничные, подотвальные шахтные токсичные воды, представляющие значительную угрозу для экологии региона.. Кислотные рудничные воды возникают в очистном пространстве в процессе ведения горных работ. На степень кислотности шахтной воды влияет не только концентрация свободной серной кислоты, получающейся в процессе окисления сульфидных соединений, но и протоны, образующиеся при гидролизе солей, образованных остатками слабых оснований (железа, алюминия, цинка) [11]. Последствием понижения рН вод является не только разрушающее действие кислоты на компоненты окружающей среды, но и повышение миграционной способности тяжелых металлов вследствие их перехода в подвижные формы, в результате чего кислотные воды являются сильными загрязнителями воды тяжелыми металлами. В связи с этим, разработка методов нейтрализации кислотных вод, является одной из актуальных экологических задач.

Одним из перспективных и доступных компонентов для нейтрализации кислотных вод можно считать шламы теплоэлектростанций, относящиеся ко вторичному сырью энергетической отрасли. Они представляют собой осадки, выделяемые при нейтрализации промывочных вод, основу шламов составляет оксид кальция и карбонат кальция. В настоящее время утилизация шламов химической водоочистки (шламов ХВО) тепловых электростанций (ТЭС) представляют собой серьезную проблему. В связи с огромными объемами получения энергии на ТЭС и неразработанностью методов утилизации и вторичного использования количество этого ресурса постоянно возрастает. Шламы ХВО накапливаются в отстойниках - шламонакопителях и не утилизируются, так как не имеют промышленного применения.

Целью нашей работы является изучение влияния шламов тепловых электростанций на степень осаждения железа, цинка и меди из модельных кислотных растворов.

Для достижения цели поставлены следующие задачи.

1. Исследование литературного материала, посвященного проблеме образования и нейтрализации кислотных вод.
2. Приготовление модельных растворов, близких по некоторым характеристикам кислотным водам р. Сак-Элга.
3. Изучение степени осаждения железа, меди и цинка из модельных растворов в присутствии шламов ТЭС.

Работа выполнялась совместно с аспирантом Г. Соловьёвым (ЧГПУ, научный руководитель д.х.н., проф. Викторов В.В.).

В качестве исследуемого компонента взят щелочной шлам ХВО из шламонакопителей Челябинской ТЭС-3 с рН 10,01-10,05.

В качестве примера анализируемых показателей кислотной воды, взята вода, вытекающая из «рыжего ручья» в р. Сак-Элга в районе МК «Карабашмедь».

В ходе работы использованы следующие методы:

- 1) Электродисперсионная спектрометрия;
- 2) Фотометрический метод анализа;
- 3) Метод оптически-эмиссионной спектрометрии или атомно-эмиссионной спектрометрии;
- 4) Метод потенциометрического определение рН (рН-метрия).

# ГЛАВА 1. КИСЛОТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД И СПОСОБЫ ЕГО УСТРАНЕНИЯ

## 1.1. Образование кислотных вод

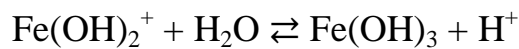
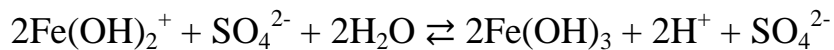
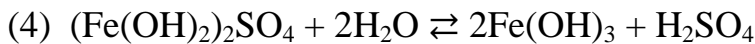
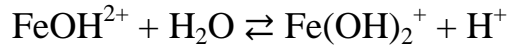
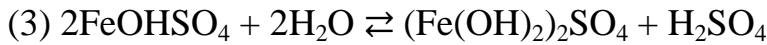
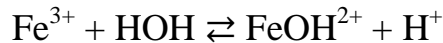
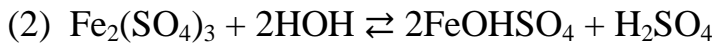
Образование кислотных вод может являться как следствием природных процессов, так и результатом активного антропогенного воздействия. Притоки рудничных вод, возникающие вследствие проникновения кластово-трещинных или поверхностных вод в горные выработки, являются минерализованными и весьма разнообразными по своему химическому составу. При наличии в кровле пласта водоносных известняков в выработанное пространство протекают щелочные воды, имеющие  $pH > 7-8$ , а при водоносных песчаниках в выработанное пространство проникают главным образом нейтральные воды с  $pH \approx 7$  [26]. При значительном содержании в пласте серного колчедана, проникающие в выработанное пространство щелочные или нейтральные воды, вступают в химическую реакцию с оставленным в выработанном пространстве серным колчеданом и обогащаются водородными ионами. Этот процесс придаёт притокам рудничных вод агрессивные свойства [25].

Таким образом, кислотные рудничные воды не появляются извне, а возникают в очистном пространстве в процессе ведения горных работ.

При взаимодействии пирита с рудничной водой, содержащей растворённый в ней кислород, или в присутствии атмосферного кислорода происходит образование свободной серной кислоты и сульфатов железа (1):

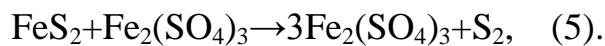


Сульфат железа, присутствуя в растворах слабой кислоты или в нейтральных водах, гидролизуеться с образованием основных сульфатов, а при более полном гидролизе – гидроокиси железа (2-4):

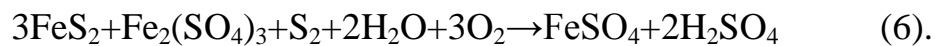


Т.к. в результате гидролиза образовались ионы водорода ( $\text{H}^+$ ), то раствор будет иметь кислую среду ( $\text{pH} < 7$ ).

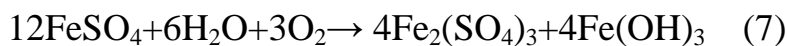
Наличие сульфата железа (III) в кислотной рудничной воде содействует усилению процесса окисления пирита в присутствии кислорода (5):



и в дальнейшем (6)



Таким образом, в результате разложения серного колчедана образуется раствор, содержащий свободную серную кислоту. Образующийся сульфат железа (II) путём барботажного окисления воздухом окисляется до сульфата железа (III), который частично гидролизует с образованием гидрата окиси трёхвалентного железа (7):



Анализ наиболее кислотных шахтных вод Донецкого и Кизеловского каменноугольных бассейнов показывает, что в них содержится больше количество серной кислоты, сульфатов железа и алюминия, также взвешенных частиц.

На степень кислотности шахтной воды влияет не только концентрация свободной серной кислоты, получающейся в процессе окисления пирита, но и

те ионы водорода, которые получаются в результате гидролиза солей железа и алюминия.

Оценку агрессивных свойств воды надо производить по концентрации водородных ионов. Как известно, атом водорода состоит из ядра, имеющего один положительный протон, вокруг которого вращается один отрицательно заряженный электрон. От количества оставшихся в растворе положительно заряженных ионов водорода зависят его агрессивные свойства, воздействующие на разрушение металла, так как металл, как правило, имеет отрицательный заряд по отношению к электролиту.

В 1 л химически чистой воды при температуре при температуре 22°C концентрация водородных ионов, выраженная в грамм-эквиваленте, составляет  $H^+ = 10^{-7}$  г/л. Концентрация водородных ионов в воде непостоянна – она резко возрастает с увеличением содержания в растворе кислоты и снижается при введении в него щелочи.

Концентрация водородных ионов связана с величиной водородного показателя рН через уравнение:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Логарифмируя это равенство при основании 10, получаем

$$pH = -\lg[H^+]$$

Таким образом, численное значение рН равно отрицательному десятичному логарифму концентрации  $H^+$ , выражающему массу водородных ионов в грамм-эквиваленте. Величина рН позволяют судить о степени концентрации водородных ионов в растворе.

Степень кислотности рудничных вод, загрязненных соединениями железа, и их физические свойства приведены в таблице 1.



Степень кислотности рудничных вод, загрязненных соединениями железа, и их физические свойства.

Рудничная вода	Значение рН				
	0-3	4-6	7	8-10	11-14
Степень кислотности	Сильнокислая.	Слабокислая	Нейтральная	Слабощелочная	Сильнощелочная
Физические свойства	Мутная цвет крепкого чая	Мутная жёлтая	Мутная	Чистая, прозрачная, приятная на вкус	

## 1.2. Методы нейтрализации кислых вод

Коррозия металлических деталей водоотливных установок, арматуры, трубопроводов и бетонного крепления насосных камер и водосборников, соприкасающиеся с кислотными водами, заставляет серьёзно задуматься над мерами снижения притоков и кислотности рудничных вод. На шахтах и в проектных организациях этим вопросам уделяется недостаточное внимание. Могут быть рекомендованы следующие основные способы [26,27]:

- 1) Снижение притоков и кислотности способом сохранения плотности водонепроницаемых пород кровли пласта.
- 2) Снижение притоков и кислотности способом предварительного осушения горными выработками.
- 3) Предварительное осушение глубинными насосами.
- 4) Совместная разработка высокосернистых пластов в свите с малосернистыми пластами.
- 5) Снижение притоков атмосферных вод.

## б) Нейтрализация.

Из многих методов, которые используются на практике, наиболее эффективными и разнообразными являются методы, связанные с нейтрализацией кислых вод. В качестве примера этих методов могут служить: цементация, известкование, электродиффузионное извлечение металлов из раствора и ионная фотоэкстракция. Методы нейтрализации с использованием нейтрализующих реагентов нашел наиболее широкое применение [14].

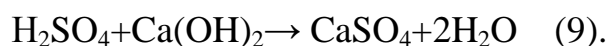
Приведем примеры веществ, которые используются в качестве нейтрализующих щелочных реагентов: гашенная известь, известковое молоко, в виде суспензии карбонаты кальция или магния, натрия гидроксид. Эти реагенты сравнительно общедоступны, но необходимо отметить, что эти реагенты отличаются высокой стоимостью.

Кислотная вода, содержащая свободную серную кислоту, может быть опреснена при помощи извести, известкового молока или каустической соды.

При опреснении кислотной воды при помощи извести кальций замещает в растворе серной кислоты водород, который, соединяясь с кислородом, даёт воду (8):



При больших расходах извести на нейтрализацию для ускорения процесса опреснения воды и уменьшения загрязнения околоствольного двора может быть применён способ нейтрализации кислотной воды при помощи известкового молока (9):



Существует возможность использовать в качестве нейтрализующего вещества шламы химической водоочистки (ХВО) теплоэлектростанций (ТЭС).

### 1.3 Шламы химической водоочистки

Во многих регионах мира на сегодняшний день значительную роль в производстве электроэнергии играют тепловые электростанции (ТЭС), сжигающие мазут. Техногенные отходы ТЭС являются концентрированными продуктами сгорания мазута, они содержат золу, отложения, формирующиеся на поверхностях котлоагрегатов и шламы – осадки, выделяемые при нейтрализации промывочных вод. Энергетические отходы ТЭС, сжигающих мазут нефтяных месторождений Поволжья, Урала, Сибири в пересчете на оксиды содержат  $V_2O_5$  – до 50%; до 10% каждого из оксидов натрия, магния, кальция, никеля, алюминия, значительные количества оксидов железа и кремния. Вовлечение в переработку этого вторичного сырья актуально, поскольку, прежде всего ванадий и никель являются ценными стратегически важными металлами, а их количество в ежегодно сжигаемых мазутах только тюменского и волжско-уральского региона превышает 10000 т и 2000 т соответственно [18].

Кроме того, существует и экологический аспект необходимости переработки отходов тепловых электростанций. Для хранения отходов в каждой крупной ТЭС оказываются занятыми специальными отстойниками - шламонакопителями площадью примерно от 1000 до 6000 га земли. Отходы ТЭС содержат вещества различной степени токсичности [32].

Шламонакопители складировать отходы, образующиеся при подготовке питательной воды котлоагрегатов за счет обработки «сырой» воды гидроксидом кальция и сульфатом двухвалентного железа с целью снижения ее жесткости [16]. В процессе обработки происходит образования осадка – шлама химической водоочистки (ШХВО). Исследование фазового состава сухих шламов химической водоочистки (ХВО) показали, что основу этих материалов составляет оксид кальция и /или карбонат кальция.

Исследования химического и фазового состава сухих шламов ХВО показали их идентичность на различных ТЭС. Основной их фазой является карбонат кальция (кальцит) [17]. Некоторое варьирование содержания оксидов кальция, кремния и магния объясняется различным составом исходной воды, а также технологическими режимами отчистки воды, выдерживаемыми на каждой ТЭС. Просушенный при 25<sup>0</sup>С шлам ХВО представлен CaCO<sub>3</sub>, после обжига при 1000<sup>0</sup>С в течении 1 часа, CaO и Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5 мол. %).

В таблице 2 представлены составы шламов ХВО на различных ТЭС.

Таблица 2

## Характеристика шламов ХВО различных ТЭС

№ проб	ТЭС, характеристика пробы	Химический состав твёрдой составляющей, мас. %.							
		CaO	C общ	Fe	MgO	SiO <sub>2</sub>	S общ	P	ППП*
1	Ново-Стерлитамакская ТЭЦ (из шламонакопителя)								
1.1		50,6	11,0	1,03	4,57	2,45	0,05	0,044	42,2
1.2		49,4	11,6	2,18	3,8	1,57	0,018	–	–
2	То же (текущая выработка)	51,8	11,4	0,95	3,38	2,56	0,07	0,038	41,5
3	Кармановская ГРЭС (из шламонакопителя)	45,7	13,8	8,20	2,00	3,92	0,74	0,063	39,9
4	Москва, ТЭЦ-26 (текущая выработка)	47,7	11,7	0,60	3,38	2,66	0,08	0,050	35,8
5	Каширская ГРЭС, г. Кашира (из шламонакопителя)	50,2	–	2,45	3,40	2,20	–	–	–
6	Г.Москва, ТЭЦ -16 (тек. Выработка)								
6.1		49,2	12,1	1,52	4,74	1,29	0,022	–	43,5
6.2		50,9	13,2	1,33	2,95	2,50	0,004	0,03	42,0
7	ТЭЦ-3, г. Челябинск (из шламонакопителя)	41,96	12,93	0,69	2,67	11,33	сл.	0,06	
7.1		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –0,53; P–0,06; TiO <sub>2</sub> –0,08, CO <sub>3</sub> <sup>–</sup>							

ППП\* - потери при прокаливании образцов при T = 850 °C в течение 1 часа.

На основании токсикологической оценки отходов, проведенной ВНИИ техники безопасности, приведенных в [33], все виды отходов ТЭС характеризуются как "вещества умеренно опасные" (III класс опасности). Складирование данных отходов в шламонакопителях оказывает негативное влияние на экологию окружающей среды.

Возможные пути использования и варианты дальнейшей переработки шламов ХВО:

1. Нейтрализация кислых сточных вод и отходов (металлургических, химических, бытовых и т.д.) с последующим извлечением из них ценных компонентов.

2. Использование в качестве наполнителя шихты при производстве стройматериалов (стеновых камней) в сочетании с песчано-гравийной смесью. Обожженные шламы ХВО, согласно проведенным исследованиям, пригодны как высокоэффективные пластифицирующие добавки для строительных и штукатурных растворов

3. В сельском хозяйстве шлам ХВО в гранулированном виде, возможно использовать как нейтрализующий материал для обработки кислых почв взамен доломитовой муки

4. Использование шламов ХВО (вместо применяемого в настоящее время карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ ) в качестве кальцийсодержащей добавки при пирометаллургическом извлечении ванадия из другого отхода электростанций – пылей, шлаков и шламов, образующихся при сжигании ванадийсодержащих нефтепродуктов [15].

Существуют определённые значения pH при которых происходит осаждение металлов из раствора при обработке щелочными реагентами. Данные представлены в табл 3. [14].

**Оптимальные значения pH для осаждения тяжёлых металлов  
щелочными реагентами.**

Металл	pH
Al(III)	4,0-5,5
Fe(III)	1,7-4,3
Cu(II)	5,5-8,0
Zn(II)	6,5-10,0
Cd(II)	8,0-10,0
Ni(II)	6,5-9,4
Sn(II)	4,0-4,5
Fe(II)	5,0-7,2
Cr(III)	4,5-7,5
Pb(II)	7,0-9,0

#### 1.4. Химико-экологическое состояние вод реки Сак-Элга

Город Карабаш возник в 20–х годах XIX века как рабочий поселок, жители которого занимались разработкой железных руд, золота и меди. Был построен медеплавильный завод, выплавляющий черновую медь из местных руд. За время своего существования Карабашский медеплавильный комбинат выбросил на город и его окрестности более десяти миллионов тонн вредных веществ, что нанесло серьезный урон всем природным средам. Своему бурному развитию и широкой известности поселок обязан открытию здесь золотоносных россыпей в пойме р. Сак - Элги [34].

р. Сак - Элга является ярким примером рудничной воды, вытекающей из «рыжего ручья» в районе МК «Карабашмедь» г. Карабаша (Челябинская

область). В результате сброса сульфидно - силикатных отходов - хвостов обогатительной фабрики пойма реки на всем протяжении «рыжего ручья» загрязнена пиритными отложениями, ширина которых, в среднем, составляет 50-70 м., толщина - от 0,5 до 2 м.

Загрязнение р. Сак-Элги происходит также через дренаж со шламонакопителя, расположенного на правом берегу реки на 1 км ниже впадения «рыжего ручья». В паводковый период сток р. Сак-Элги формируется на 50% из грунтовых вод. Поэтому весной во время снеготаяния и летом в период дождей в реку попадают загрязняющие вещества из грунтовых вод [31].

Кроме этого, р. Сак-Элгу загрязняют недостаточно очищенные хозяйственно бытовые сточные воды очистных сооружений г.Карабаша. За период 2001-2005г. в 40% отобранных проб концентрации азота аммония превышали предельно допустимые более, чем в 5 раз, а в 20% - достигали уровня высокого загрязнения (>10 ПДК) [31].

За период 2001-2005 гг. зафиксировано 228 случаев высокого и экстремально высокого загрязнения речной воды химическими веществами; основную долю загрязнения вносят тяжелые металлы (рисунок 1).

За исследуемый период содержание в воде ионов тяжелых металлов варьировало: цинка – от 13 до 30250 ПДК, меди – от 9 до 8350 ПДК, марганца – от 34 до 1762 ПДК, никеля – от 2,2 до 45,6 ПДК, железа общего – от 1,8 до 456 ПДК.



Другие: свинец - 1,5%, кадмий – 1%, дефицит растворенного кислорода – 2%, водородный показатель (рН) – 1,5%.



### Рис. 1 Основная долю тяжелых металлов [31]

Концентрации тяжелых металлов достигали пиковых значений преимущественно в летне-осеннюю межень, когда высокие температуры, низкое количество дождевых осадков способствовали уменьшению водности р. Сак-Элги и накоплению загрязняющих веществ, поступающих из различных слоев почвенно-грунтовой толщи водосбора.

Под действием этих природных и техногенных факторов ежегодно в период с июля по сентябрь, как правило, в реке возрастала минерализация (максимальная – 1310 мг/л – в 2002 году) и наблюдалось снижение водородного показателя до значений 3,19–4,78 единиц рН, что свидетельствовало о закислении воды в летний период.

Кислородный режим реки в летне-осеннюю межень характеризовался как неудовлетворительный: фиксировался дефицит растворенного в воде кислорода – 0,96–3,3 мг/л (при норме не менее 6 мг/л в летний период).

Река Сак-Элга оказывает негативное влияние на качество р.Миасс. Наиболее заметно это прослеживается на зарегулированном участке реки – Аргазинском водохранилище, расположенном в 5 км северо-восточнее г.Карабаша. Основное назначение – использование его в качестве резервного водоема для обеспечения хозяйственно-питьевой водой г.Челябинска. Кроме того, попуски воды из водохранилища используются для выработки электроэнергии на Аргазинской ГЭС и водоснабжения населенных пунктов, расположенных на реке от гидроузла до г. Челябинска.

По данным гидрохимических наблюдений за период 2001–2005 гг. в верхнем бьефе водохранилища отмечалось повышенное содержание в воде ионов тяжелых металлов, содержание которых в отдельные годы достигало уровня высокого загрязнения.

Среднегодовая концентрация меди возросла с 12 ПДК в 2001г. до 33 ПДК в 2005г, цинка – с 5,4 ПДК до 17,4 ПДК соответственно (уровень высокого загрязнения медью >30 ПДК, цинком >10 ПДК). Среднегодовое

содержание марганца в 2005г. приблизилось к уровню высокого загрязнения ( $VЗ >30$  ПДК) и составило 24,6 ПДК. Увеличилось и количество случаев высокого загрязнения воды ионами металлов с 3 в 2001г. до 8 в 2005г.

В приплотинной части Аргазинского водохранилища, благодаря высокой самоочищающей способности, наблюдается снижение содержания металлов до уровня природного фона: меди и цинка – до 2-3 ПДК, марганца – до 6-7 ПДК.

Кислородный режим Аргазинского водохранилища за период 2001-2005гг. был хорошим: содержание растворенного в воде кислорода составляло, в среднем, 9,8-11,5 мг/л, насыщение воды кислородом соответствовало 83-102%.

На рис.2,3,4,5,6,7,8,9 показаны сезонные изменения концентраций тяжёлых металлов в водах реки Сак-Элга по сравнению с ПДК по данным мониторинга в сравнении с ПДК. [20]

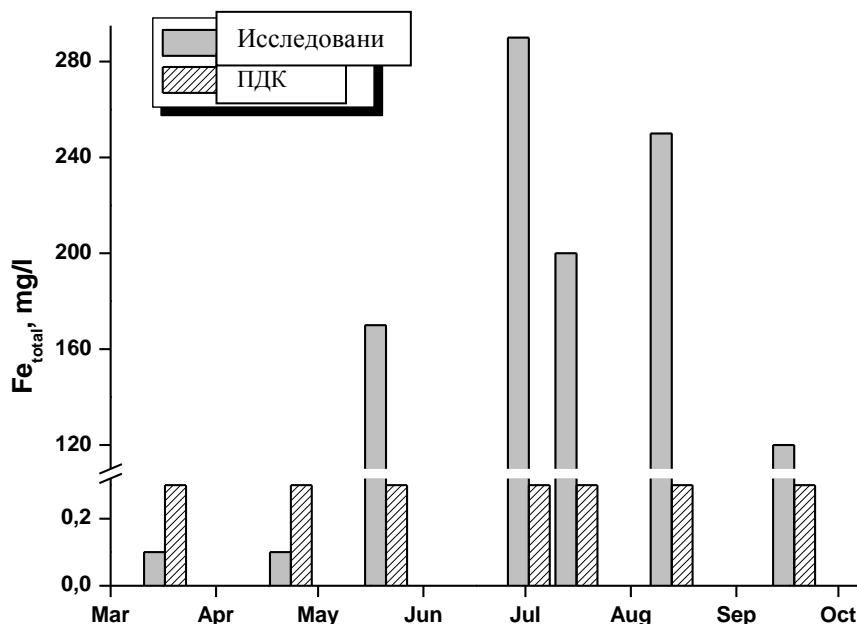


Рис 2. Сезонные изменения концентраций Fe в водах реки Сак-Элга в сравнении с ПДК.

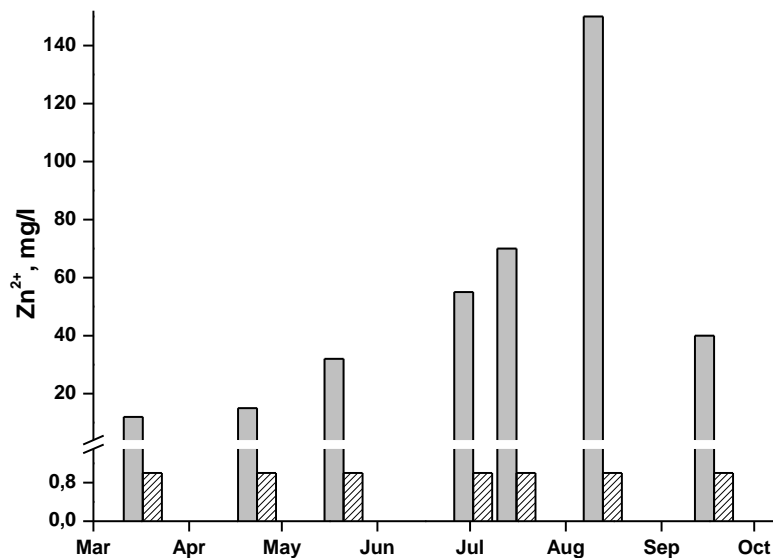


Рис. 3 Сезонные изменения концентраций Zn в водах реки Сак-Элга в сравнении с ПДК.

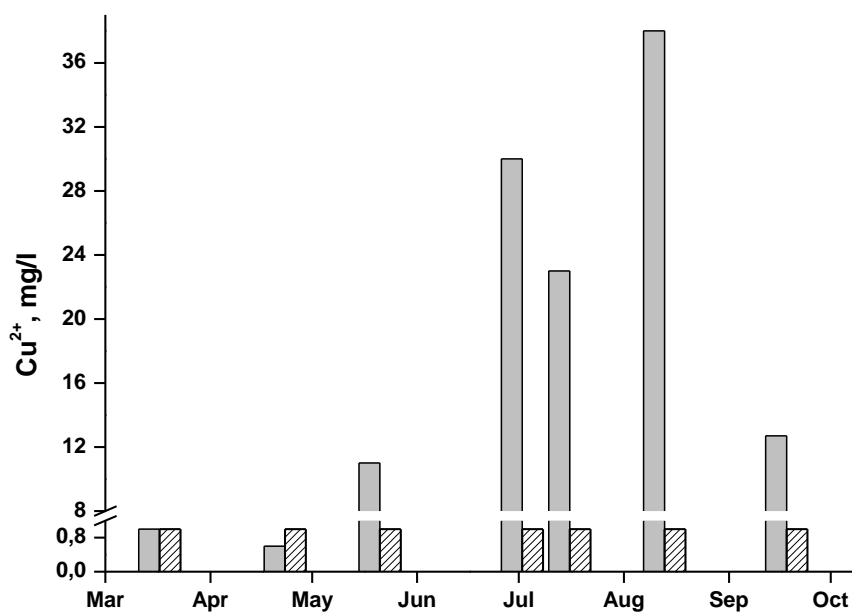


Рис. 4 Сезонные изменения концентраций Cu в водах реки Сак-Элга в сравнении с ПДК.

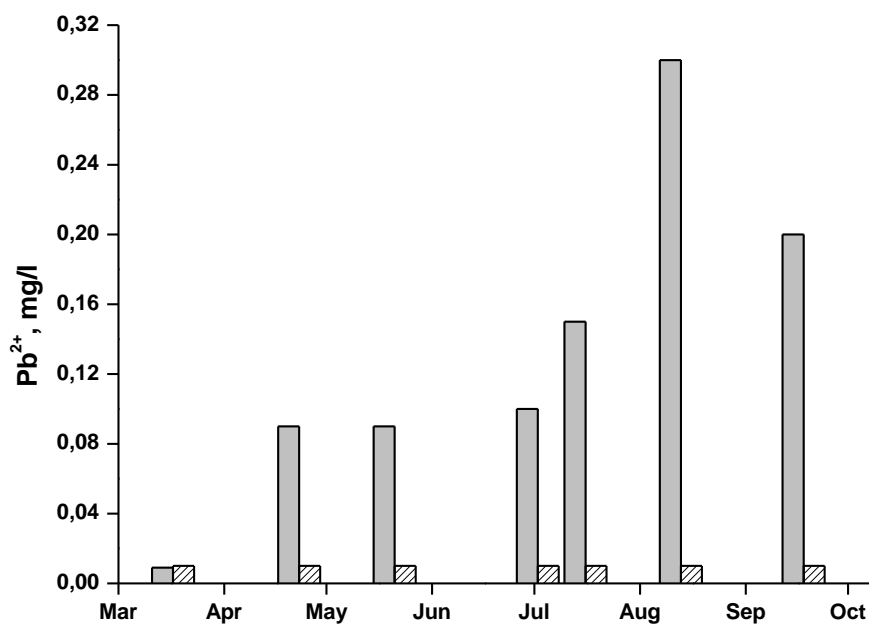


Рис. 5 Сезонные изменения концентраций Pb в водах реки Сак-Элга в сравнении с ПДК.

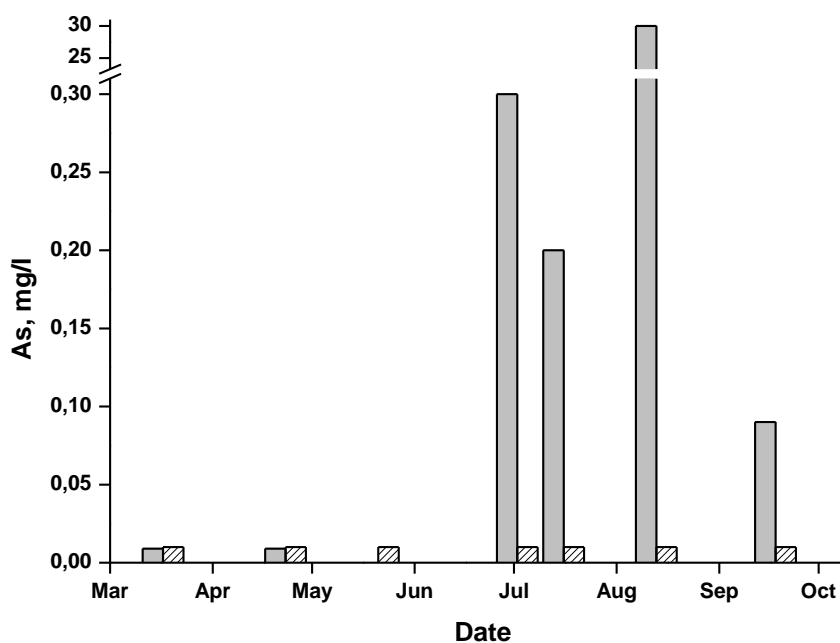


Рис. 6 Сезонные изменения концентраций As в водах реки Сак-Элга в сравнении с ПДК.

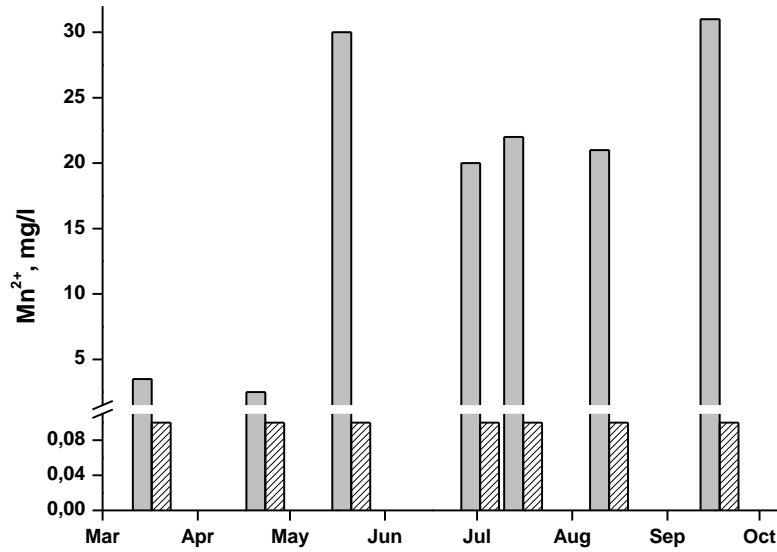


Рис. 7 Сезонные изменения концентраций Mn в водах реки Сак-Элга в сравнении с ПДК.

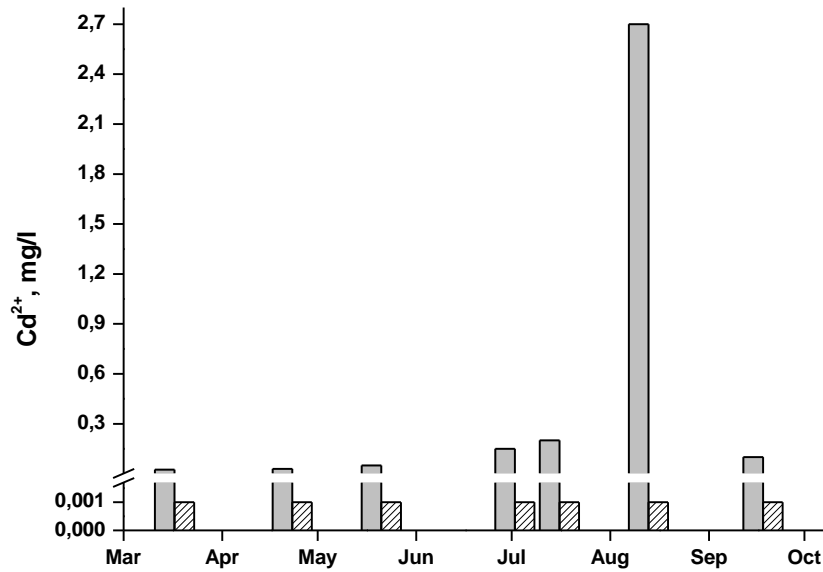


Рис. 8 Сезонные изменения концентраций Cd в водах реки Сак-Элга в сравнении с ПДК.

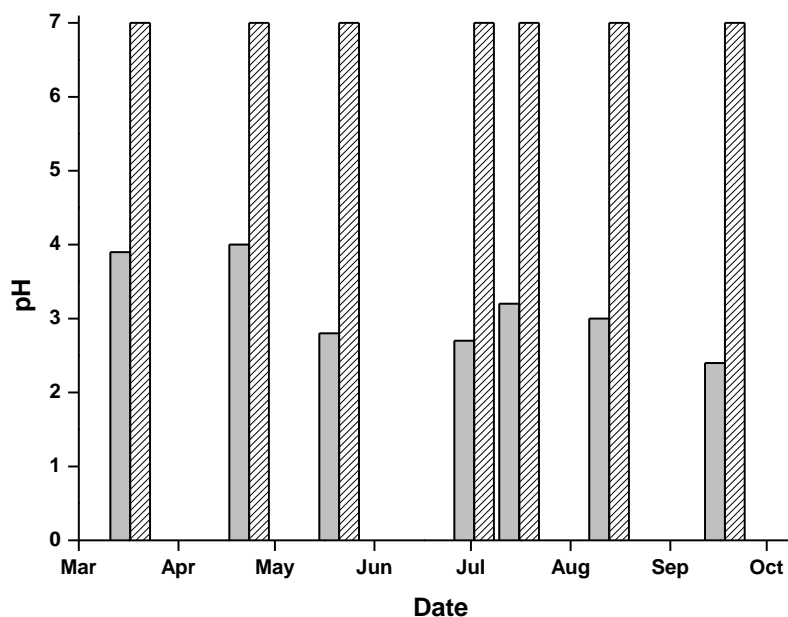


Рис. 9 Сезонные рН в водах реки Сак-Элга в сравнении с ПДК.

Представленные диаграммы демонстрируют, что содержание тяжёлых металлов в воде зависит от времени года (Рис.2-9). Наибольшее содержание вредных примесей наблюдается осенью, а наименьшее - весной. Возможно, это связано с климатическими условиями, например, с изменением температуры воды, а также с разбавлением водной массы в весенний период, вызванным поступлением талых вод.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Получение образцов

В ходе научно-исследовательской работы нам были предоставлены пробы шлама ХВО из шламонакопителя ТЭЦ-3 ОАО «Фортум» г. Челябинска (рис.10). Предварительно шлам ХВО был подвержен сушке в сушильном шкафу при температуре  $100^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы .



Рис.10 . Шламонакопители на территории ТЭЦ-3.

Одновременно проводили отбор представительных проб кислой техногенной воды из р. Сак-Элга ниже впадения в нее Рыжего ручья. Пробы поверхностных вод отбирались в верхнем 50-ти сантиметровом слое в 5 – 10 м от берега. Мониторинг проводили с марта по ноябрь текущего года.

### 2.2. Характеристика вод

В таблице 4 проведён химический состав вод реки Сак-Элга в течение сезона март-ноябрь в сравнении с ПДК.

**Средний химический состав шахтных вод р. Сак-Элга и сравнение его с ПДК [20].**

Состав	Концентрация, мкг/л	ПДК, мг/л
$\text{Cu}^{2+}$	3500	1
$\text{Zn}^{2+}$	12130	1
$\text{Fe}_{\text{общ}}$	450	0,3
$\text{Al}^{+3}$	350	0,5
$\text{Ca}^{2+}$	220	3,5
$\text{Mg}^{2+}$	540	20
$\text{SO}_4^{2+}$	6500	500
$\text{Cl}^-$	52	–
$\text{Na}^+$	11	3,7
$\text{Pb}^{2+}$	3,2	–
$\text{Mn}^{2+}$	10000	0,1
$\text{As}^{2+}$	1,2	0,05

Воды реки Сак-Элга являются высокоминерализованными кислыми растворами со средним значением рН порядка 2,3–2,8.

Таблица 5.

**Характеристика состава воды р. Сак - Элги.**

Источник информации	рН	Превышение ПДК, раз							
		Fe общ	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd	Mn	Сульфаты
Закключение государственной комиссии РФ по оценке экологии г.	Нет данных	62	802	134	Нет данных				



Карабаша от 11.06.1996 г.*										
Обзор состояния загрязнения водных объектов г. Карабаша за 2004- 2006 гг. **		2004 г. 7,6	1,2	70,0	103,6	–	1,3	–	18,2	–
		2006 г. 5,90	16,9	618	520,4	18,5	–	1,6	270,3	3,3
		2005 г. 5,81	15,2	1130	588,4	1,74	1,8	3,0	352,4	3,6
Забор проб из р. Сак-Элга (ниже устья Рыжего ручья) ***	17.10.201 2 г.	2,40	1200	1270 0	4000	100	33	20	3100	19
	19.06.201 3 г	2,80	1700	1100 0	3200	70	–	10	3000	20
Примечания:		<p>* Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации.</p> <p>** Челябинский областной центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Челябинск 2007 г.</p> <p>*** Мониторинг в рамках трехстороннего соглашения администрации Карабашского городского округа Челябинской области, Института Химии твёрдого тела УрО РАН (г. Екатеринбург) и Челябинского государственного педагогического университета.</p>								

Химический анализ шлама ХВО, отобранного в ТЭЦ-3 проводили с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Optima 2100. В результате анализа был получен

химический состав средней пробы шлама ХВО ТЭЦ-3 в % мас.: С – 12,93 %; О- 54,10 %; Mg-1,61 %; Al – 0,14; Si – 0,48; Ca -29,99 %; Fe– 0,69 %.

### 2.3 Методы анализа

Для определения химического состава проб шлама ХВО Челябинской ТЭС-3 использовался энергодисперсионный спектрометр OxfordXmas 80 с использованием приставки к сканирующему электронному микроскопу с детектором вторичного рентгеновского излучения. Принцип анализа электродисперсионной спектрометрии заключается в следующем: пучок электронов падает на поверхность образца и взаимодействует с материалом, в результате чего возникает, в том числе, характеристическое рентгеновское излучение, которое регистрируется полупроводниковым детектором энергодисперсионный спектрометра. Система обработки сигнала затем разделяет рентгеновские фотоны по энергиям и, таким образом мы получаем полный спектр, по которому судим об элементном составе образца-мишени. Главное преимущество элементного анализа с помощью электронных микроскопов – его высокая локальность.

Для определения содержания соединений меди, железа и цинка использован фотометрический метод анализа, основанный на переведении определяемого компонента в поглощающее свет окрашенное соединение с последующим определением количества этого компонента путём измерения светопоглощения раствора полученного соединения с определенной длиной волны [2]. Закон поглощения света для окрашенных растворов называют законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-kd}$$

где  $C$  – концентрация раствора;  $\chi$  – показатель поглощения для раствора единичной концентрации, зависит от природы растворенного вещества и длины волны падающего света. Отношение

$$\frac{I}{I_0} = \tau$$

называют коэффициентом пропускания или прозрачностью раствора, а величину

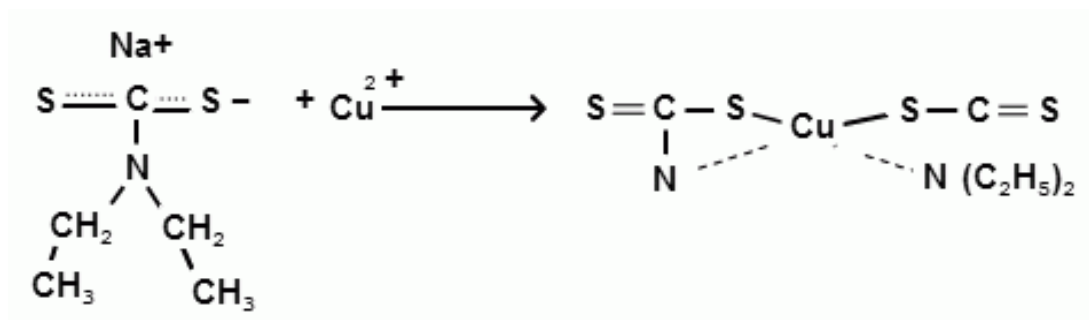
$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \chi' Cd$$

- оптической плотностью раствора. Здесь

$$\chi' = \frac{\chi}{\ln 10}$$

Определив оптическую плотность раствора толщиной  $d$  для данного вещества ( $\chi = \text{const}$ ) можно найти его концентрацию. По полученным результатам строится градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации определяемого компонента и по графику определяется содержание исследуемого компонента.

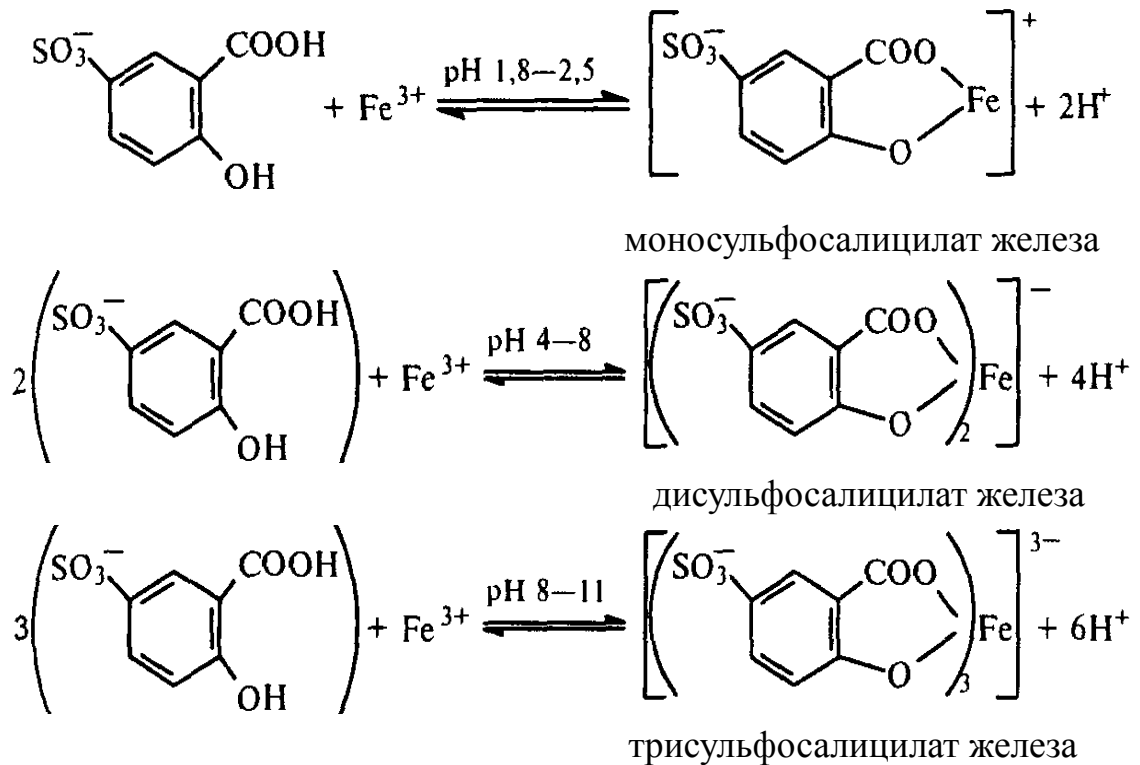
Для определения ионов меди использовали карбаматный метод, основанный на взаимодействии ионов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабо-аммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди желто-коричневого цвета.



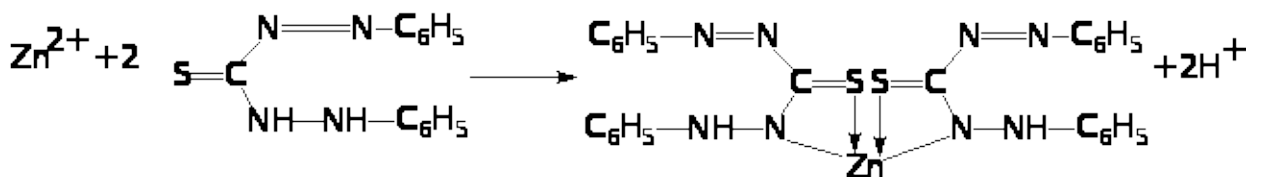
Для устранения мешающего влияния железа и жесткости воды к образцу добавляют раствор тартрата калия – натрия (сегнетовой соли). При цветности воды более 20° пробу обесцвечивают персульфатом аммония при кипячении [2].

Предел обнаружения меди по данному методу составляет 0,02 мг/дм<sup>3</sup>. Диапазон измеряемых количеств меди в пробе 1-30 мкг.

Для определения ионов железа использовали Сульфосалициловый метод основанный на взаимодействии растворенного железа с сульфосалициловой кислотой и измерении оптической плотности образующихся при этом окрашенных растворов. Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой в зависимости от кислотности раствора ряд окрашенных комплексов.



Для определения ионов цинка использовался фотометрический метод определения массовой концентрации ионов цинка основан на взаимодействии его с дифенилтиокарбазоном (дитизоном) в четыреххлористом углеводе, в результате которого образуется окрашенный в красный цвет дитизонат цинка.



Висмут, кадмий, медь, свинец, ртуть, никель, кобальт, серебро, олово (II), золото (если присутствуют в количествах меньше  $5 \text{ мг/дм}^3$ ) при pH от 4,0 до 5,5 в присутствии требуемого количества тиосульфата натрия связываются в тиосульфатные комплексы и не мешают определению цинка. Если содержание этих элементов выше  $5,0 \text{ мг/дм}^3$ , то пробу рекомендуется разбавить так, чтобы содержание мешающего элемента стало ниже  $5,0 \text{ мг/дм}^3$ . Железо (при концентрации выше  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ ) осаждают в щелочной среде ( $12 < \text{pH} < 14$ ) гидроксидом натрия и отфильтровывают. Фильтр нейтрализуют и обрабатывают.

Для контрольной проверки полученных результатов применялся оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Optima 2100. Метод анализа называется оптической эмиссионной спектрометрией или атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, является аналитическим методом, предназначенным для определения малых содержаний ряда элементов в образцах различного типа. Этот метод представляет собой разновидность эмиссионной спектрометрии, в которой для возбуждения атомов используется высокотемпературная контролируемая с помощью электромагнитного поля плазма. Для количественного определения содержания элемента достаточно измерить интенсивность излучения на соответствующей длине волны и использовать калибровочную кривую для вычисления концентрации. Излучение из факела собирается и фокусируется, после чего попадает на полихроматор, который обычно представляет собой дифракционную решетку и служит для разделения света по длинам волн. Разделенный свет попадает в детектор (обычно CCD-матрицу), сигнал от которого усиливается и обрабатывается прибором или подключенным к нему компьютером. Современные программные пакеты для ИСП-ОЭ-спектрометрии позволяют не только определить качественный и количественный состав образца по поступившему сигналу, но и учесть при расчетах перекрывания отдельных линий и искажающие сигнал эффекты матрицы.

В ходе проведения эксперимента для измерения уровня pH раствора использовался pH-метр-милливольтметр 121. Потенциометрический метод, основан на измерении электродвижущей силы элемента, состоящего из электрода сравнения с известной величиной потенциала и индикаторного электрода, потенциал которого обусловлен концентрацией ионов водорода в испытуемом растворе.

## 2.4 Методика исследования

Разработку методов нейтрализации шахтных вод проводили на модельных растворах, в которых концентрация тяжёлых металлов реальна воде из реки Сак-Элги.

При приготовлении модельных растворов использовали перекристаллизованные соли сульфатов меди, цинка и железа, поскольку в реальных природных условиях соединения меди, цинка и железа присутствуют в виде сульфатов.

Перекристаллизация сульфата меди происходила с использованием  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (классификации «ХЧ»). Для этого 100 г реактива растворяли в 150 мл дистиллированной воды, нагретой до  $90^\circ\text{C}$ . Полученный мутный раствор фильтровали, оставляли, прикрыв стеклом для кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Хранение образцов происходило в эксикаторе над 13%-ым раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом состав медного купороса сохранялся длительное время [28].

Перекристаллизация сульфата цинка происходила с использованием цинкового купороса ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Для этого 80 г сульфата цинка растворяли в 100 мл дистиллированной воды, нагретой до  $90\text{--}95^\circ\text{C}$ . Раствор фильтровали, отстаивали. Образовавшиеся кристаллы высушивали на воздухе и хранили в эксикаторе над 13% -ым раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [10].

Перекристаллизация железного купороса и его хранение проводили аналогично. [36]

Для проведения эксперимента по нейтрализации кислых растворов отмеряли 200 мл дистиллированной воды и при постоянном перемешивании последовательно вводились перекристаллизованные соли меди, цинка и железа в таком количестве, чтобы концентрация данных веществ соответствовала их концентрации в техногенной воде р. Сак-Элга. Проводили постоянный замер значения рН раствора при помощи рН-метра-милливольтметра 121. После растворения соли железа (II) значение рН раствора доводили до рН=2,8, что соответствует среднему значению рН для р. Сак-Элга. Для этого в раствор вводили 0,099 г персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [36]. Данное количество снижало рН среды до 2,8, и одновременно окисляло 32,8 % двухвалентного железа до Fe(III), что соответствовало химическому составу сточной воды. Если модельный раствор не включал в себя соль железа, то доведение раствора до необходимого уровня рН производили введением в него  $0,1\text{NH}_2\text{SO}_4$ .

В полученный модельный раствор вводили при непрерывном перемешивании порционно нейтрализующий шлам ХВО или  $\text{CaCO}_3$ . Значение рН кислых модельных образцов и расход шлама ХВО или  $\text{CaCO}_3$  постоянно фиксировали. Следующую порцию реагента вводили после того, как показания рН-метра устанавливались. Добавление порций шлама ХВО или  $\text{CaCO}_3$  продолжали до тех пор, пока значение рН не переставало изменяться. После этого полученный раствор перемешивали в течение 1 ч без добавления осадителя и фильтровали на двойном бумажном фильтре «белая лента». Далее осадок в фильтре вместе со вторым пустым фильтром сушили при температуре  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы. По разнице масс исходного фильтра, пустого фильтра после сушки и сухого фильтра с осадком определялся вес полученного сухого образца. Отметим, что двойной фильтр обязательно необходим для того, чтобы учесть поправку веса осадка на солесодержание в растворе. Полученный фильтрат далее подвергали

химическим анализам на содержание катионов меди, цинка и железа методами описанными ниже.

#### Методика анализа состава фильтрата.

Для определения остаточной концентрации меди, цинка и железа в растворе применялся фотоколориметрический метод [2]. Метод основан на переводе определяемого компонента в поглощающее свет соединение с последующим определением количества этого компонента путём измерения света поглощения раствора полученного соединения [2]. Для приготовления стандартных растворов металлов использовались перекристаллизованные соли, приготовление которых описывалось выше.

Для приготовления стандартного раствора меди растворяли 0,393 г перекристаллизованного сульфата меди в 1 л дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой (1:5). В 1 мл содержится 100 мкг меди. Отбирали 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30 мл стандартного раствора, разбавляли дистиллированной водой до 50 мл. Затем последовательно прибавляли 5 мл  $\text{NH}_3$  (1:4), 1 мл 0,25% раствора крахмала и 5 мл 0,1% N,N-диэтилдитиокарбамата натрия, перемешивая раствор после каждого добавления реактива [31, 10]. Оптическая плотность замерялась в фотоколориметре КФК-3 в кюветах толщиной 5 см при длине волны 430 нм. На основе показателей КФК составлялся калибровочный график. Для обработки рабочего раствора необходимо было отделить исследуемую медь от цинка и железа также содержащихся в растворе. Для этого после добавления аммиака раствор подогревали, полученный осадок содержащий железо и цинк фильтровали на фильтре «синяя лента», тем самым отделяя раствор меди от лишних примесей. Затем обработка фильтрата шла аналогично стандартному раствору. Концентрация меди в фильтрате определялась по калибровочному графику.

Для приготовления стандартного раствора цинка растворяли 0,88 г перекристаллизованного сульфата цинка в 1 л дистиллированной воды подкисленной серной кислотой (1:5). В 1 мл раствора содержится 0,1 мг



Zn. Отбирали 0, 1, 2, 5 мл стандартного раствора в мерные колбы на 25 мл. После введения стандартного раствора, колбы обмывались небольшим количеством дистиллированной воды. Затем последовательно прибавляли 7,5 мл ацетатного буферного раствора с  $\text{pH}=5,6$ ; 0,75 мл 20%-ного раствора тиосульфата натрия; 0,25 мл 0,1% спиртового раствора ксиленового оранжевого, перемешивая раствор после каждого добавления реактива. Оптическая плотность замерялась в фотоколориметре КФК-3 в кюветах толщиной 3 см при длине волны 580 нм. На основе показателей КФК составлялся калибровочный график [38]. Для обработки рабочего раствора необходимо было отделить исследуемый цинк от меди и железа также содержащихся в растворе. Отобранную аликвоту 20 мл отбирают в мерный стакан на 100 мл, обмывали стенки стакана дистиллированной водой, окисляли Fe небольшим количеством  $\text{H}_2\text{O}_2$  до бурого цвета раствора, приливали 1 мл 20% раствора NaOH, нагревали смесь и кипятили до коагуляции гидроксида железа. Затем охлаждали до комнатной температуры, доводили объём до 100 мл и отфильтровывали осадок. Затем обработка фильтрата шла аналогично стандартному раствору. Концентрация меди в фильтрате определялась по калибровочному графику.

Для приготовления стандартного раствора железа растворяли 0,498 г перекристаллизованного сульфата железа в 1 л дистиллированной воды, подкисленной серной кислотой (1:5). В 1 мл раствора содержится 0,1 мг Fe. Отбирали 0, 1, 3, 4 мл стандартного раствора в мерные колбы на 50 мл. Затем последовательно добавляли 10 мл воды, обмывая стенки колбой; 2,5 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты и 1,5 мл концентрированного аммиака 1:1 доводили до метки, перемешивая раствор после каждого добавления реактива. Оптическая плотность замерялась в фотоколориметре КФК-3 в кюветах толщиной 3 см при длине волны 490 нм. На основе показателей КФК составлялся калибровочный график [10]. Для обработки рабочего раствора необходимо было отделить исследуемое железо от цинка и меди также содержащихся в растворе. Аликвоту исходного раствора 5 мл

помещали в колбу на 100 мл, обмывали стенки колбы водой (30 мл). К раствору добавляли 0,5 мл перекиси водорода для окисления железа, небольшое количество аммиака до слабого запаха, нагревали для коагуляции железа и отфильтровывали осадок через фильтр «белая лента». Затем промывали фильтр горячей дистиллированной водой с небольшой добавкой  $\text{NH}_4\text{OH}$  (6-7 раз) и простой водой. После этого воронку с осадком переносили в другую колбу и растворяли осадок 20 мл горячей  $\text{HCl}$  1:4, а после полного растворения промывали фильтр горячей водой (4-5 раз). Затем охлаждали раствор до комнатной температуры и доводили объём до 100 мл. Затем обработка фильтрата шла аналогично стандартному раствору. Концентрация железа в фильтрате определялась по калибровочному графику.

Расчёт степени осаждения тяжёлых металлов проводилось по формуле:

$$\frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% ,$$

Где  $C_1$ —начальная концентрация вещества,  $C_2$  – остаточная концентрация.

## 2. 5 Химический состав шлама химической водоочистки Челябинской ТЭС-3

В качестве исследуемого вещества был взят шлам ХВО со шламонакопителей Челябинской ТЭС-3.



Рис.11. Шламонакопители на территории ТЭЦ-3

На рис. 12 представлена спектрограмма шлама ХВО Челябинской ТЭЦ-3.

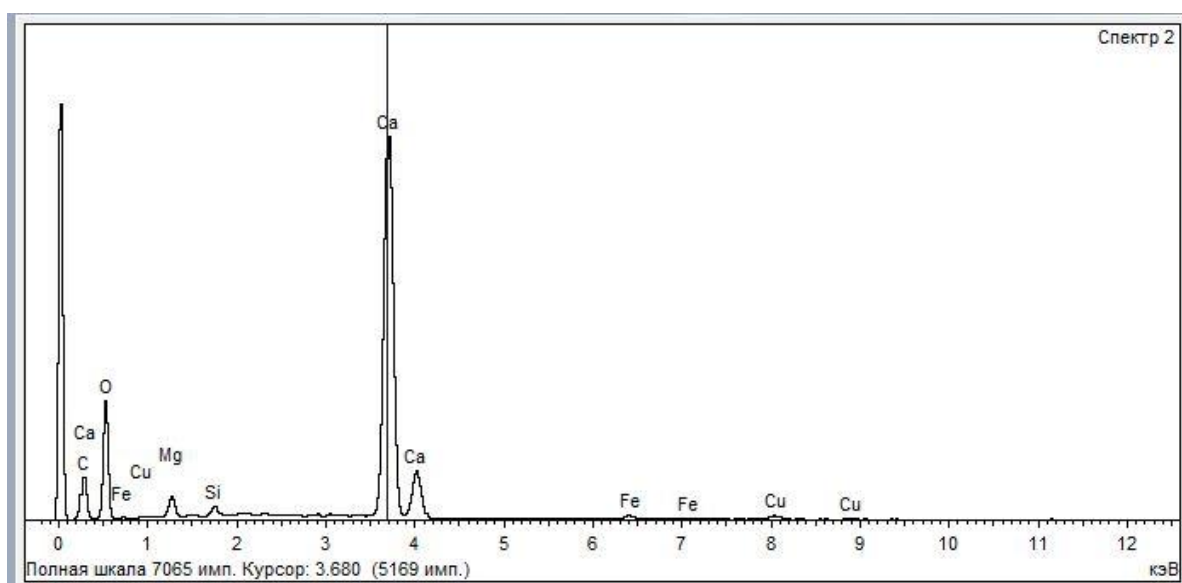


Рис. 12 Спектрограмма шлама ХВО Челябинской ТЭЦ-3.

Масс-спектрометрический анализ, осуществляемый по спектрам масс атомарных или молекулярных ионов, позволил определять изотопный состав объекта. Результаты химического анализа пробы шлама ХВО, вытекающие из масс-спектрограммы, приведены в таблице 6.

Таблица 6.

## Химический состав представительной пробы ТЭЦ-3 (% по массе)

Химический элемент	C	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe	Итог
Образец 1	12,70	54,34	1,66	0,14	0,51	0,01	30,09	0,56	100,00
Образец 2	12,53	53,69	1,61	0,13	0,52	0,07	30,70	0,76	100,00
Образец 3	13,55	54,28	1,55	0,16	0,41	0,12	29,19	0,75	100,00
Среднее значение	12,93	54,10	1,61	0,14	0,48	0,06	29,99	0,69	100,00

Таким образом, основную часть от состава шлама ХВО составляет карбонат кальция, который является одним из эффективных нейтрализаторов кислых растворов, что дает основание предположить возможность его использования в качестве эффективного нейтрализатора - осадителя.

### ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ШЛАМОВ ТЭС НА СТЕПЕНЬ ОСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, ЦИНКА И МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ.

#### 3.1 Показатели рН

На первом этапе проведено исследование нейтрализации маточных растворов с помощью карбоната кальция и шламов ХВО. Для этого к приготовленным стандартным растворам солей цинка, меди и железа с  $\text{pH}=2,8$  прибавляли определенные количества карбоната кальция. В аналогичных сериях к растворам прибавлялся шлам. Графики изменения  $\text{pH}$  растворов в зависимости от массы добавляемых компонентов представлены на рисунках 13, 14, 15.

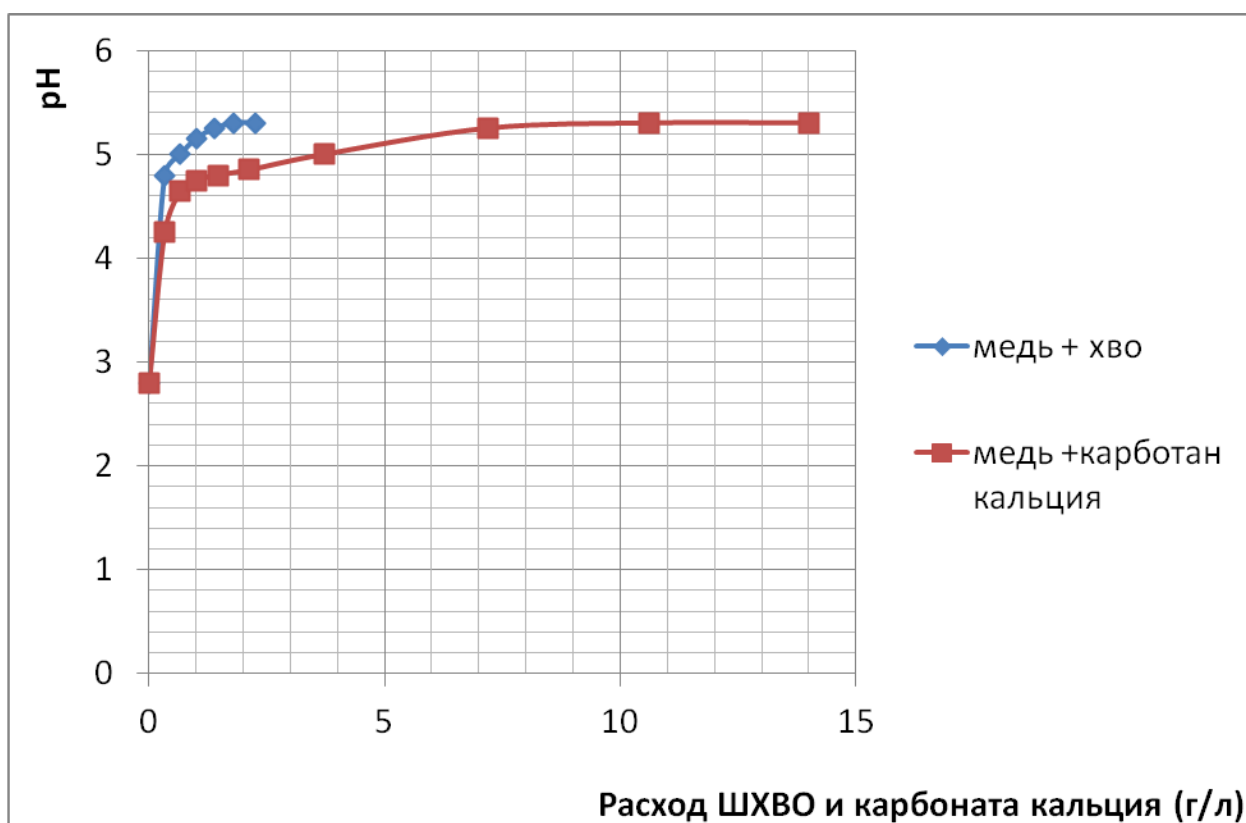


Рис.13 Изменение  $\text{pH}$  модельного раствора меди

Из полученных данных следует, что карбонат кальция и шлам ХВО являются эффективными реагентами для нейтрализации модельного раствора меди. При добавлении этих компонентов удалось повысить величину  $\text{pH}$

кислотных вод до 5,20, при этом расход шлама ХВО наименьший, что делает его более экономичным реагентом.  $\text{pH}=5,20$  выявлено из многочисленных опытов, показывающих, что для  $\text{CaCO}_3$  и шлама ХВО данный показатель является наиболее высоким. При последующем добавлении  $\text{CaCO}_3$  и шлама ХВО изменение показателя  $\text{pH}$  происходит незначительно, при высоком расходе, что делает дальнейшее добавление нейтрализатора нецелесообразным.

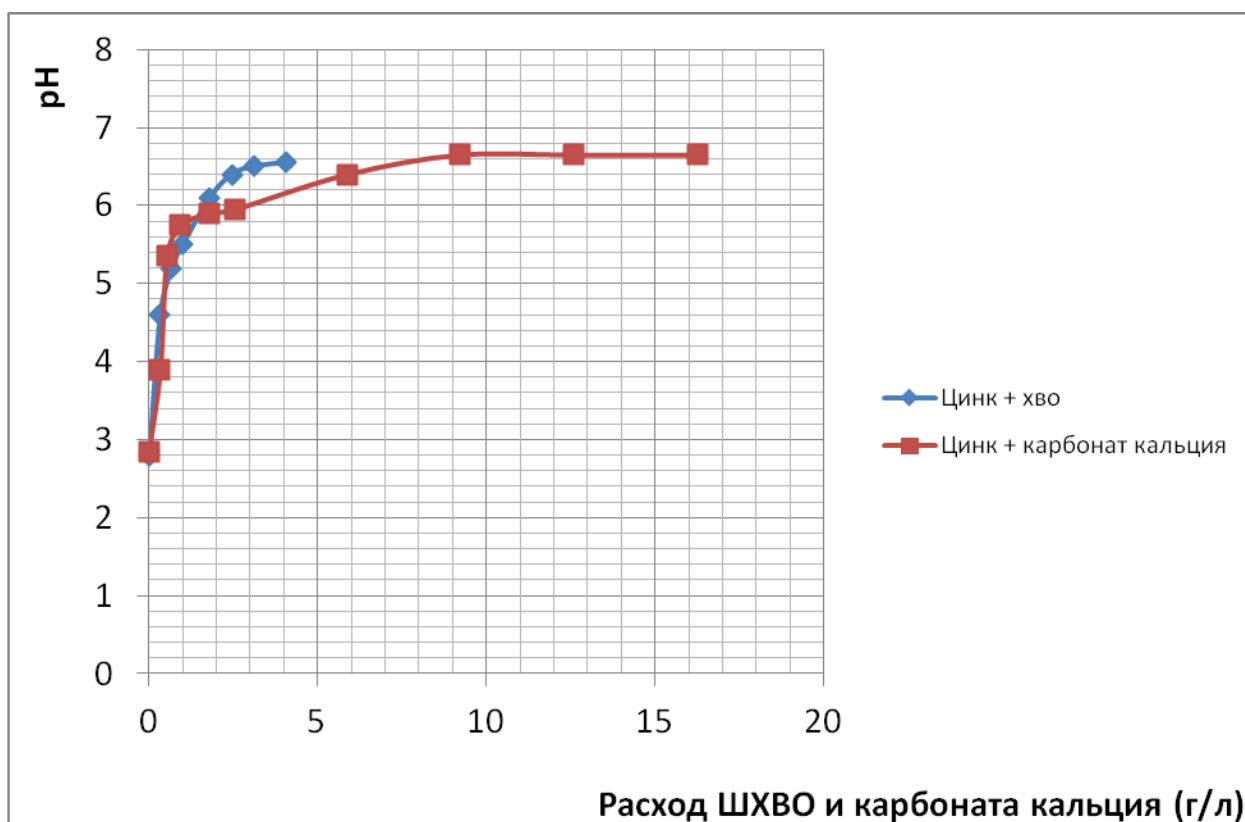


Рис 14. Изменение  $\text{pH}$  модельного раствора цинка

Из полученных данных следует, что карбонат кальция и шлам ХВО являются эффективными реагентами для нейтрализации модельного раствора цинка. При добавлении этих компонентов удалось повысить величину  $\text{pH}$  кислотных вод до 6,8, при этом расход шлама ХВО наименьший, что делает его более экономичным реагентом.  $\text{pH}=6,8$  выявлено из многочисленных опытов, показывающих, что для  $\text{CaCO}_3$  и шлама ХВО данный показатель является наиболее высоким. При последующем добавлении  $\text{CaCO}_3$  и шлама ХВО изменение показателя  $\text{pH}$  происходит незначительно, при высоком

расходе, что делает дальнейшее добавление нейтрализатора нецелесообразным.

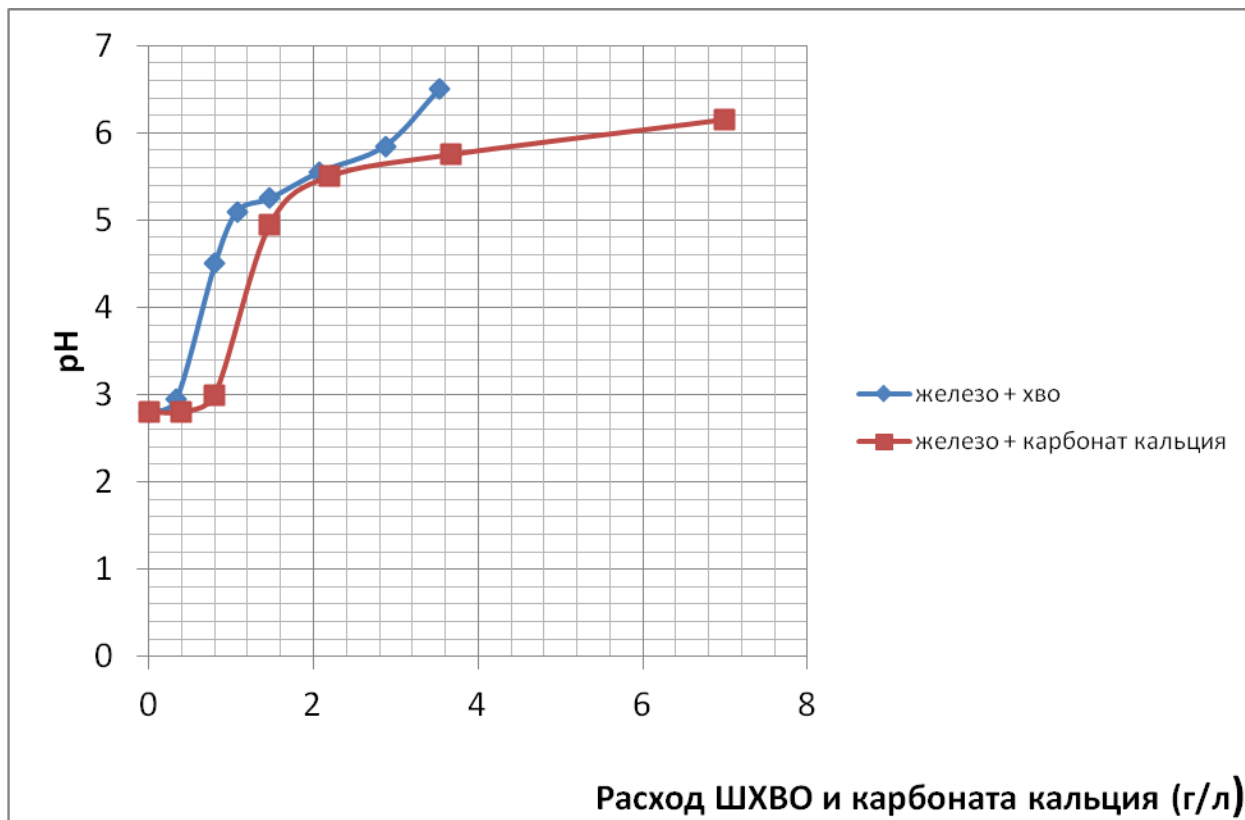


Рис. 15 Изменение pH модельного раствора железа

Из полученных данных следует, что карбонат кальция и шлам ХВО являются эффективными реагентами для нейтрализации модельного раствора железа. При добавлении этих компонентов удалось повысить величину pH кислотных вод до 6,2, при этом расход шлама ХВО наименьший, что делает его более экономичным реагентом. pH=6,2 выявлено из многочисленных опытов, показывающих, что для  $\text{CaCO}_3$  и шлама ХВО данный показатель является наиболее высоким. При последующем добавлении  $\text{CaCO}_3$  и шлама ХВО изменение показателя pH происходит незначительно, при высоком расходе, что делает дальнейшее добавление нейтрализатора нецелесообразным.

## 3.2 Степени осаждение

## Степень осаждения железа из раствора

В таблице 7 приведены результаты по осаждению железа из модельных растворов одинарных систем шламом ХВО.

Таблица 7.

**Осаждение железа из модельных растворов.**

№	рН начальное	рН конечное	Расход шлама, г/л	Начальная концентрация Fe, г/л	Концентрация Fe в фильтрате, г/л	Степень осаждения, %
1	2,8	5,2	1,090	0,800	0,179	77,6
2	2,8	5,2	1,115	0,800	0,179	77,6
3	2,8	5,2	1,108	0,800	0,177	77,8
Среднее	2,8	5,2	1,104	0,800	0,178	77,7

Из полученных данных следует, шлам ХВО способен эффективно осаждать катионы железа из техногенных растворов. При доведении рН раствора до оптимального значения 5,2 нами получена высокая степень осаждения металла порядка 77,7%.

## Степень осаждения цинка из раствора

В таблице 8 приведены результаты по осаждению цинка из модельных растворов одинарных систем шламом ХВО.

Таблица 8.

**Осаждение цинка из модельных растворов.**

№	рН	рН	Расход	Начальная	Концентрация	Степень
---	----	----	--------	-----------	--------------	---------



	начальное	конечное	шлама, г/л	концентрация Zn, г/л	Zn в фильтрате, г/л	осаждения, %
1	2,8	5,2	0,255	0,500	0,0005	99,9
2	2,8	5,2	0,265	0,500	0,0005	99,9
3	2,8	5,2	0,261	0,500	0,0005	99,9
Среднее	2,8	5,2	0,260	0,500	0,0005	99,9

Из полученных данных следует, шлам ХВО способен эффективно осаждавать катионы цинка из техногенных растворов. При доведении рН раствора до оптимального значения 5,2 нами получена высокая степень осаждения металла порядка 99,9%, что свидетельствует о практически полном осаждении цинка из кислого модельного раствора.

Степень осаждения меди из раствора.

В таблице 9 приведены результаты по осаждению меди из модельных растворов одинарных систем шламом ХВО.

Таблица 9.

#### Осаждение меди из модельных растворов.

№	рН начальное	рН конечное	Расход шлама, г/л	Начальная концентрация Cu, г/л	Концентрация Cu в фильтрате, г/л	Степень осаждения, %
1	2,8	5,2	0,512	0,200	0,009	95,5
2	2,8	5,2	0,516	0,200	0,008	96,1
3	2,8	5,2	0,510	0,200	0,009	95,5
Среднее	2,8	5,2	0,513	0,200	0,009	95,7

Из полученных данных следует, шлам ХВО являются эффективными реагентом для осаждения катионов меди из техногенных растворов. При доведении рН раствора до оптимального значения 5,2 нами получена высокая степень осаждения металла порядка 95,7%.

#### Совместное осаждение и нейтрализация меди, цинка, железа

Для выявления закономерностей осаждения тяжёлых металлов из модельных растворов был проделан ряд опытов по осаждению катионов меди, цинка и железа (Табл.10 ). На рис. приведены кривые нейтрализации.

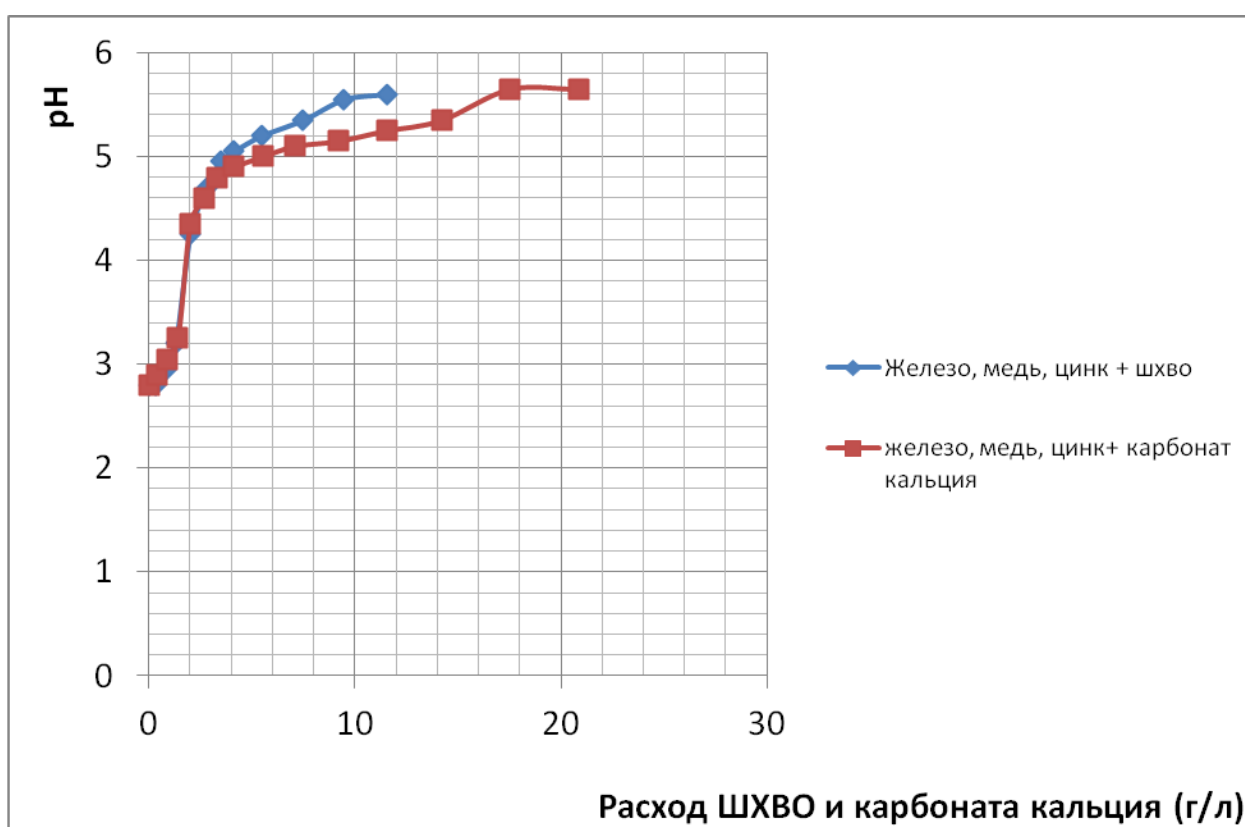


Рис. 16 Изменение pH модельного раствора, содержащего катионы железа, меди и цинка

Из полученных результатов опытов видно, что расход нейтрализующего реагента наиболее высокий, что объясняется осаждением ни одного, а нескольких элементов.

Таблица 10.

**Совместное осаждение меди, цинка и железа из модельный растворов**

№	рН нача льно е	рН коне чное	Расход шлама, г/л	Нач-ая концентр ация Cu, г/л	Нач-ая концентрация Zn, г/л	Нач-ая концентрация Fe, г/л	Концентра ция Cu в фильтрате, г/л	Концентра ция Zn в фильтрате, г/л	Концентра ция Fe в фильтрате, г/л	Степень осаждения Cu, %	Степень осаждения Zn, %	Степень осаждения Fe, %
1	2,8	5,2	2,268	0,200	0,500	0,800	0,0032	0,0005	0,0592	98,4	99,9	92,6
2	2,8	5,2	2,275	0,200	0,500	0,800	0,0038	0,0005	0,0608	98,1	99,9	92,4
3	2,8	5,2	2,310	0,200	0,500	0,800	0,0026	0,0005	0,0552	98,7	99,9	93,1
4	2,8	5,2	2,290	0,200	0,500	0,800	0,0032	0,0005	0,0528	98,4	99,9	93,4
ср	2,8	5,2	2,286	0,200	0,500	0,800	0,0032	0,0005	0,0568	98,4	99,9	92,9

Можно сделать вывод, что при комплексном осаждении нескольких элементов степень их осаждения более высокая, чем при их осаждении по отдельности. Таким образом, опыты показывают, что комплексное осаждение наиболее эффективно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при выполнении работы проведён ряд опытов которые доказывают, что шлам ХВО как и  $\text{CaCO}_3$ , является эффективным и может быть использован в качестве осадителя - нейтрализатора.

Проведена серия экспериментов по изучению способности к осаждению тяжёлых металлов шламом ХВО на примере модельных растворов одинарных и комплексных систем. Показано, что комплексное осаждение является более эффективным эффективным по сравнению с осаждением отдельных компонентов.

Материалы работы были использованы для подготовки к практической рекомендации по применению шлама ХВО для обезвреживания кислых техногенных вод.

### **Выводы:**

1. Количество шламов химической водоочистки потраченного на нейтрализацию раствора примерно в 1,5 меньше чем карбоната кальция;
2. Карбонат кальция и шлам ХВО являются эффективными реагентами для нейтрализации кислых вод;
3. При использовании шламов химической водоочистки степень осаждения железа из раствора составила порядка 77,7%;
4. При использовании шламов химической водоочистки степень осаждения цинка из раствора составила порядка 99,9%;
5. При использовании шламов химической водоочистки степень осаждения меди из раствора составила порядка 95,7%.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Баймахонов М.Т. Очистка и контроль сточных вод предприятий цветной металлургии / М.Т. Баймахонов, К.Б. Лебедев, В.Н. Антонов и др. // М., «Металлургия», 1983.– 192с.
2. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин // Л.: Химия, 1968.
3. Вальберг А.Ю., Николайкина Н.Е. Процессы и аппараты окружающей среды. Москва, 2008. С. 240.
4. Вишняк А.И. Отчет по мониторингу геологической среды Левихинской группы месторождений (за 2004-2005 гг.). – Екатеринбург: ООО «Мониторинг месторождений твердых полезных ископаемых». 2005. Уральский территориальный фонд геологической информации. Инв. № 44662.
5. Гольман А.М. Ионная флотация./ А.М. Гольман//М.: Недра, 1982
6. Дыханов Н.Н. Экономические, технические и организационные основы охраны вод/ Н.Н. Дыханов, Е.В. Курган//Харьков, 1986. С.174.
7. Елохина С.Н. Техногенез затопленных рудников Урала / Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук/
8. Елохина С.Н. Карта экзогенных геологических процессов Уральского региона (Свердловская, Челябинская, Курганская области).– Свердловск: Уральская гидрогеологическая экспедиция. 1989.
9. Елохина С.Н. Изучение влияния отбора подземных вод на изменение состояния окружающей среды на территории деятельности ПГО "Уралгеология". (Отчет Уральской гидрогеологической и инженерно-геологической партии по теме В.П./700 (10) за 1987-88 гг.)/ С.Н. Елохина, А.А. Арзамасцев, Ю.И. Владимиров//Свердловск:Уралгидроэкспедиция. 1988.

10. Живописцев В.П. Аналитическая химия цинка / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнёва // М.: Наука, 1975, 200 с.
11. Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод./ А.И. Жуков, И.Л. Монгайт, И.Д. Родзиллер//Москва: Стройиздат, 1977.
12. Запольских А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства./ А.К. Запольских, В.В. Образцов// Киев: Техника, 1989.
13. Зубарева Г.И., Чернова Г.В., Адеев С.М., Торопов Л.И.// Хим. промышленность. 1999 №9. С.559.
14. Зубарева Г. И. Методы очистки кислотно щелочных сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов/ Г. И. Зубарева// Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2002. №1. с. 4-7
15. Красненко Т.И. Физико-химические свойства шламов химической очистки питательной воды котлоагрегатов и пути их использования/ Т.И. Красненко, Т.П. Сирина, В.В. Викторов и др.//Вестник Казахского национального университета им. Аль-Фараби, Серия Химическая, 2014, №1(73).
16. [Исследование динамики химического загрязнения водных объектов, расположенных вблизи г.Карабаша в ретроспективе ведения наблюдений ФГБУ «Челябинский ЦГМС».] текст <http://www.chelpogoda.ru/pages/311.php>
17. Красненко Т.И. Разработка физико-химических и технологических основ рационального использования ванадий–никель–железо–кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций/ Т.И. Красненко, Т.П. Сирина, В.В. Викторов и др.//Вестник Казахского национального университета им. Аль-Фараби, Серия Химическая, 2013, №4(72), С. 192-198.
18. Краткая химическая энциклопедия: В 5 т.: Том 3. / И.Л. Кнунянц // М.: Советская энциклопедия, 1963.

19. Краткая химическая энциклопедия: В 5 т.: Том 5. / И.Л. Кнунянц // М.: Советская энциклопедия, 1963.
20. Краткая химическая энциклопедия: В 5 т.: Том 2. / И.Л. Кнунянц // М.: Советская энциклопедия, 1963.
21. Кузькин С.Ф. Флотация ионов и молекул./С.Ф. Кузькин, А.М. Гольман//М.: Недра, 1971.
22. Лебедев В.Ю. Очистка и утилизация шламовых сбросов водоподготовительных установок ТЭС/ В.Ю. Лебедев, М.Н. Торубарова, А.А. Федотова, М.Б. Левнович // Пути развития водоподготовки и водной химии в теплоэнергетике в свете требований охраны природы от загрязнений: тез. докл.– Челябинск: Центр правления НТО энергетики и электротехнической промышленности, 1980. – С. 47–48.
23. Mary Rotermel The specifics of the chemical composition of mine water copper-sulfide deposits in the South Urals/ Mary Rotermel, Tatiana Krasnenko, Tatiana Sirina, George Solov'ev, V. Bamburov, V. Viktorov // European Conference on Materials Technologies for Sustainable Growth. (Bled, 19–21 September 2013).
24. Мацнев А.И. Очистка сточных вод флотацией./А.И. Мацнев, //Киев: Будивельник, 1976, 132 стр.
25. Милованов Л. В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии/ Л.В. Милованов//М.: Металлургия. 1971. 384 с.
26. Монгайт И.Л. Очистка шахтных вод/ И.Л. Монгайт, К.Д. Текиниди, Т.И. Николадзе // Москва. «Недра». 1978, 173 с.
27. Небера В.П. Защита окружающей среды при обогащении полезных ископаемых (Итоги науки и техники)/ В.П. Небера, В.С. Камински., И.М. Алабян// М.:ВИНИТИ. 1977.
28. Почайнова В.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. / В.Н. Почайнова, Л.Н. Симонова // М.: Наука, 1990. – 279 с.



29. Пушкарёв В.В. Физико-химические особенности очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ/ В.В. Пушкарёв, Д.И. Трофимов //М.: Химия, 1975.
30. Рогов Б. М. Совершенствование технологии очистки рудничных вод Кировградского медеплавильного комбината: отчет по НИР/ Б. М. Рогов, В.К. Пинигин и др.//Унипроед. Свердловск, 1990. 84 с.
31. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. Справочное пособие / П. П. Коростелёв // М.: Металлургия, 1977. – 400 с.
32. Сирина Т.П. Разработка физико-химических и технологических основ рационального использования ванадий-никель-железо-кальцийсодержащих отходов теплоэлектростанций/ Т.П.Сирина, Т.И. Красненко, Г.В. Соловьёв и др.//Вестник Южно-Уральского государственного университета, Серия «Химия», 2013, Т.5, №1, С. 4-14.
33. Сирина Т.П. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций / Т.П. Сирина, В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович и др. // Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 338 с.
34. Соловьёв Г.В. Взаимодействие карбонатов натрия, кальция и шламов химической водоочистки с кислыми водно-солевыми системами, содержащими медь и железо / Г.В. Соловьёв, Т.И. Красненко, Т.П. Сирина, В.В. Викторов, М.В. Ротермель // Успехи физической химии. – Черноголовка, 2013.
35. Свядош Ю. Н. Очистка сточных и оборотных вод предприятий цветной металлургии/ Ю.Н. Свядош, М.Т. Баймаханов, В.Д. Кащенко и др.//АлмаАта.: Казмеханообр. 1975. 250 стр.
36. Химический анализ производственных сточных вод / А.И. Рыбникова // Госхимиздат, 1963, 135 С.
37. Чёрный М.Л. Сорбционное извлечение редкоземельных и цветных металлов из шахтных вод и пульп./ Дисс. работа, Екатеринбург, Уральский государственный технический университет – УПИ, 2005.

38. Yamamoto D., Fukumoto T., Ikawa N. // *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972. – Vol. 42. – P. 1403–1405.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**Определение меди в природных водах с диэтилдитиокарбаматом натрия.**

Метод основан на взаимодействии ионов меди (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабо-аммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди желто-коричневого цвета .

Для устранения мешающего влияния железа и жесткости воды добавляют раствор тартрата калия (натрия).

Предел обнаружения 0,02 мг/л диапазон измеряемых количеств меди в пробе 1-30 мкг. При цветности воды более 20<sup>0</sup> пробу обесцвечивают персульфатом аммония. Для этого к 50 мл исследуемой воды прибавляют 2,5 мл 5% раствора персульфата аммония и 20 мл дистиллированной воды. Пробу кипятят до полученного первоначального объема (50 мл) и далее проводят определение.

**Реактивы**

1. Аммиак , водный раствор. Готовят разбавлением 25% раствора аммиака дистиллированной водой в соотношении 1:4.
2. Тартрат калия (натрия ) 0,1% раствор. В 50 мл дистиллированной воды растворяют 50 мг  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
3. Соляная кислота , разбавленный раствор (1:1).
4. Крахмал растворимый , 0,25% раствор .
5. N,N- диэтилдитиокарбамат натрия ,0,1% раствор.
6. Стандартные растворы соли меди (II).

Основной раствор. Растворяют 0,393г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в мерной колбе на 1 л в небольшом количестве воды , подкисленной 1 мл серной кислоты (1:5), и доводят объем до метки дистиллированной водой. В 1 мл содержится 100мкг меди.

Рабочий раствор. Готовят разбавлением основного в 100 раз дистиллированной водой. В 1 мл содержится 1 мкг меди. Применяют свежеприготовленным.

Построение калибровочного графика

- отбираем 0-1-2-5-10-20-30 мл рабочего раствора мерной пипеткой, что соответствует содержанию 0-1-2-5-10-20-30 мкг меди (II), переносят в мерную колбу на 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл.

-переливаем раствор в коническую колбу на 100 мл

- затем последовательно прибавляем -1 мл 0,1% тартрата натрия

-5 мл  $\text{NH}_3$  (1:4)

-1 мл 0,25% раствора крахмала

-5 мл 0,1% диэтилдитиокарбамата натрия.

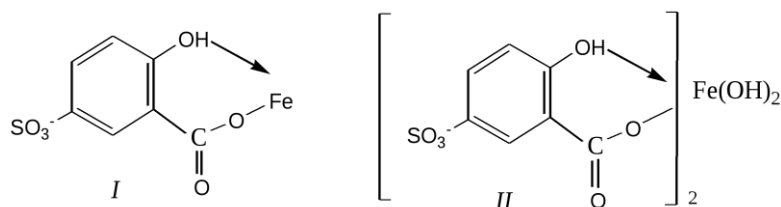
После добавления каждого реактива раствор перемешиваем.

Измеряем оптическую плотность в кюветах толщиной 5 см при длине волны, равной 430 нм, по отношению к дистиллированной воде, проведенный через весь анализ.

Калибровочный график строим в координатах оптической плотности – содержание меди (мкг).

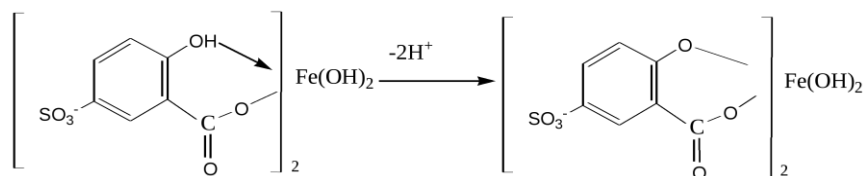
### **Определение железа (III) сульфосалициловой кислотой**

Сущность метода состоит во взаимодействии растворенного железа с сульфосалициловой кислотой и измерении оптической плотности образующихся при этом окрашенных растворов. (?) Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой в зависимости от кислотности раствора ряд окрашенных комплексов. При pH 1,8 - 2,5 образуется красно-фиолетовый катионный комплекс, имеющий полосу поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 510$  нм и  $\epsilon_{\text{max}} = 1,8 \cdot 10^3$ . (?)



При увеличении рН до 4- 8 раствор приобретает красно-бурую окраску, которую приписывают анионному бис-комплексу (II).

В щелочных средах ( $9 < \text{pH} < 11,5$ ) образуется комплекс желтого цвета с полосой поглощения  $\lambda_{\text{max}}\epsilon = 416 \text{ нм}$  и  $\epsilon_{\text{max}} = 5,8 \cdot 10^3$ . При  $\text{pH} > 12$  происходит его разложение с выпадением в осадок гидроксида железа. Ранее предполагалось, что образующийся в щелочных средах комплекс является трисульфосалицилатом Fe (III). Однако в более поздних исследованиях высказывается другая точка зрения относительно природы этого комплекса. Предполагают, что его образование связано не с присоединением третьей молекулы реагента, а с депротонированием бис-комплекса:



В результате упрочнения связи атома железа с фенольным кислородом происходит сдвиг полосы поглощения бис-комплекса в коротковолновую область спектра.

В практике молекулярного абсорбционного анализа применяются лишь комплексы, образующиеся в кислой и щелочной средах. Моносульфосалицилатный комплекс используют для определения Fe (III) в присутствии Fe (II), магния, марганца, меди, алюминия, редкоземельных элементов. Фториды мешают определению Fe (III).

В щелочной среде вследствие легкой окисляемости Fe (II) в Fe (III) с помощью сульфосалициловой кислоты можно определить сумму Fe (II) и Fe (III). Фторид-ионы не мешают определению железа сульфосалициловой кислотой в щелочной среде.

*Реагенты:*

1. Стандартный раствор железа (III), 0,1 мг/мл.
2. Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор.
3. Серная кислота, 1М раствор.
4. Аммиак, 10%-ный раствор.

### **Выполнение определения.**

В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят стандартный раствор железа с содержанием (мг): 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,30 соответственно, 10 мл воды, 1 мл раствора серной кислоты, 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Содержимое колб разбавляют водой до метки. Растворы фотометрируют относительно воды и строят градуировочный график. Для определения железа в анализируемом растворе аликвоту этого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. С раствором проводят те же операции и в той же последовательности, что и при приготовлении растворов, используемых для градуировки, а затем фотометрируют относительно воды.

### **Методика определения цинка**

Оборудование: Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны  $\lambda = 535$  нм; кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см; весы лабораторные; сушильный шкаф; плитка электрическая.

Посуда: колбы мерные 2-50 мл, 2-200 мл; колба коническая 250 мл; пипетки мерные; стаканы на 150 мл; воронка делительная; цилиндр на 10 мл.

Реактивы: дистиллированная вода; тиосульфат натрия; четыреххлористый углерод; дитизон; соляная кислота; цитрат натрия; уксусная кислота; аммиак водный; аскорбиновая кислота; хлороформ; ацетат натрия; цианид калия; кислота серная; аммоний надсерноокислый; кислота азотная.

1. Раствор 1. Приготовление раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Растворяют 0,10 г дитизона в 1 дм<sup>3</sup> четыреххлористого углерода. Раствор хранят в склянке из темного стекла в холодильнике. Если имеются

сомнения в качестве реактива или раствор хранился слишком долго, проводят проверку. Взбалтывают 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора с 10 см<sup>3</sup> разбавленного (1:99) раствора аммиака. Если нижний слой четыреххлористого углерода будет лишь слабо окрашен в желтый цвет, реактив в хорошем состоянии, в противном случае реактив очищают следующим образом: 1 г дитизона растворяют в 100 см<sup>3</sup> хлороформа. Раствор переносят в делительную воронку на 500 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> раствора аммиака (1 см<sup>3</sup> концентрированного 25 %-ного аммиака разбавляют до 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной водой) и 5 см<sup>3</sup> 5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 минут. После расслоения жидкости хлороформный слой сливают в чистую делительную воронку. К хлороформному раствору дитизона приливают новую порцию раствора аммиака, 5 см<sup>3</sup> 5 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и содержимое воронки встряхивают в течение 2 минут. Операцию очистки дитизона повторяют до тех пор, пока водно-аммиачный раствор не перестанет окрашиваться в оранжевый цвет. Все порции водного раствора дитизона фильтруют в колбу на 1 дм<sup>3</sup>. Приливают соляную кислоту (1:1) до выпадения дитизона в осадок. При этом водный слой приобретает бледно-зеленоватый цвет. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 3 раза 1 %-ным раствором аскорбиновой кислоты и сушат на воздухе. Дитизон хранят в темном месте.

2. Раствор 2. Приготовление раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Смешивают 1 объем раствора дитизона 1 с 9 объемами четыреххлористого углерода. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике. Срок хранения в этих условиях 3 - 4 недели.

3. Приготовление основного раствора цинка. Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 см<sup>3</sup> раствора должен содержать 0,100 мг цинка. Раствор годен в течение месяца.

4. Приготовление рабочего раствора цинка. 10 см<sup>3</sup> основного раствора, приготовленного из ГСО, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и разбавляют до метки дистиллированной водой. 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,01 мг цинка. Раствор готовят в день проведения анализа.

### ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА.

Для построения градуировочного графика необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией ионов цинка от 0,05 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблица 2

#### Состав и количество образцов для градуировки при анализе ионов цинка

п/п	Массовая концентрация цинка в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup>	Аликвотная часть аттестованного раствора (см <sup>3</sup> ) с концентрацией 0,01 мг/см <sup>3</sup> помещенного в мерную колбу на 50 см <sup>3</sup>
	0,00	0,00
	0,05	0,25
	0,10	0,50
	0,20	1,00
	0,40	2,00
	0,50	2,50

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении



градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм<sup>3</sup>.

**ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ.** Пробу или раствор, полученный после разложения комплексных соединений, предварительно разбавляют дистиллированной водой или упаривают в кварцевой чашке так, чтобы в 10 см<sup>3</sup> содержалось 0,5 - 5,0 мкг цинка.

Приводят рН к 2 - 3, добавляя соляную кислоту или раствор едкого натра, который должен быть предварительно очищен от цинка.

Переносят 10 см<sup>3</sup> подготовленной пробы в делительную воронку вместимостью 125 см<sup>3</sup>, приливают 5 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора, 1 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия и перемешивают. На этой ступени анализа рН раствора должен быть в пределах 4 - 5,5. Приливают 10 см<sup>3</sup> раствора дитизона 2 и сильно взбалтывают 4 минуты. Дают слоям разделиться, высушивают трубку воронки изнутри полосками фильтровальной бумаги, сливают нижний слой четыреххлористого углерода в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность при  $\lambda = 535$  нм (против холостого раствора).

### ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Вычисление результатов измерений массовой концентрации ионов цинка в пробах природных и очищенных сточных вод выполняют с помощью градуировочного графика по формуле:

$$X = X_{cp} \cdot P,$$

где  $X_{cp}$  - содержание цинка, найденное по градуировочному графику;

$P$  - степень разбавления или концентрирования исходной пробы.

За результат анализа  $X_{cp}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$

$$X_{\varphi} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r(X_1 + X_2)/200.$$

### **Ход анализа.**

#### 1. Приготовление шкалы стандартного раствора Zn

В мерные колбы на 50 мл (25 мл) приливают стандартный раствор 0 мл; 0,1 мл; 0,2 мл; 0,3 мл..... В 1 мл раствора доведенного до 50 мл будет содержаться Zn: 0 мг; 0,002 мг; 0,004 мг; 0,006 мг.....

2. Аликвоту исследуемого раствора пипеткой объемом 1-5 мл помещаем в мерную колбу на 50 мл. При необходимости нейтрализуем раствором аммиака 1:20. Добавляем 15 мл буферного раствора с рН 5,6., перемешиваем; добавляем 1,5 мл 20% раствора тиосульфата натрия, перемешивают; добавляем 0,5 мл 0,1 % раствора ксиленового оранжевого, перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки и снова тщательно перемешивают. Через 10 мин фотометрируют. Рассчитывают содержание Zn.

### **Дополнение (в присутствии железа и меди)**

Для отделения железа и меди аликвоту обрабатывают 20% раствором NaOH. Если железо в двух валентных состояниях, то прибавляют раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или персульфата аммония, перемешивают и после этого добавляют NaOH.

### **Ход анализа.**

Аликвоту исходного раствора отбирают в стакан на 100 мл (10 мл, при максимальном содержанием Zn или 20 мл, при минимальном содержании Zn). Обмывают стенки стакана дистиллированной водой, окисляют Fe(II) до Fe(III) добавкой перекиси и 20% NaOH.

Нагревают смесь до кипения и кипятят до коагуляции Fe(III). Охлаждают, доводят объем до 100 мл, перемешивают и осадок фильтруют в

сухую колбу через сухой фильтр, отбрасывают первые две порции. В первую колбу на 50 мл отбирают аликвоту растворов при max - 1 мл, при min - 20 мл (регулировать по окраске). Далее продолжить ход анализа.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### РАЗРАБОТКА ПРОЕКТНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧАЩИХСЯ ПО ТЕМЕ : «ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ»

#### **Содержание и методика проведения проекта**

*Цель:* создать условия для развития познавательного интереса у школьников при изучении курса общей неорганической и органической химии и экологии.

*Задачи:*

*Обучающие:*

- создание условий для обобщения, систематизация, корректировка, расширение и углубление знаний при изучении курса неорганической и органической химии, и экологии у обучающихся ;

- способствовать развитию навыков проведения химического эксперимента;

*Воспитательные:*

- содействовать формированию ответственного отношения к своему здоровью;

*Развивающие:*

- создать условия для развития исследовательских методов, умений;

- создать условия для развития наблюдательности, умения анализировать и делать выводы, работать с дополнительной литературой, использование интернет ресурсов.

### ***Содержание проекта:***

#### *Этап 1. Организационно-подготовительный.*

*Цель данного этапа проекта – актуализировать знания учащихся по проблеме исследования и освоить методы проектной деятельности по проблеме исследования.*

Предварительно учащийся отвечает на ряд поставленных вопросов:

1. Что представляет собой озерная экосистема?
2. Факторы, влияющие на химический состав водного объекта?
3. Что такое качество воды водного объекта и от чего оно зависит?
4. Какие нормативные документы определяют гигиенические требования к качеству питьевой воды централизованных систем водоснабжения?
5. Какие существуют органолептические показатели воды?
6. Приведите существующие методы определения основных органолептических показателей воды?
7. Что такое минерализация?
8. Как косвенно определить величину минерализации с помощью гравиметрического метода?
9. Что такое жесткость воды?
10. Как определить жесткость воды с помощью титриметрического метода анализа?
11. Что такое перманганатная окисляемость?
12. Как определить перманганатную окисляемость?

*Проектная инициатива может принадлежать самим учащимся, рекомендованной литературы, необходимо предложить учащимся сформулировать проблему, гипотезу исследования, содействовать в формулировке целей и задач исследования.*

На данном этапе учащимися выполняются следующие задачи:

- учащиеся должны составить план, из которого станут ясными цели, задачи и методы исследовательской работы.

- изучение учебной, справочной, научной литературы, работа с ресурсами интернет по выбранной тематике.

Рекомендуемая литература для учителя:

1. Абакумова, В. А. Руководства по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем / под ред. В. А. Абакумова. – СПб.: Гидрометеиздат, 1992. – 35–345 с.

2. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01

3. Голд, З. Г. Оценка качества вод по химическим и биологическим показателям: пример классификации показателей для водной системы руч. Черемушный–Енисей / З. Г. Голд // Водные ресурсы. – 2003. – Т. 30. – №3. – С. 3.

4. Комплексный доклад «Гидрометеорология и мониторинг окружающей среды - на службе области».- Челябинск: Челябингидромет, 2010.

5. Мониторинг и методы контроля окружающей среды / Под ред. Афанасьева Ю. А. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2001..

### Этап 2. Поисково – исследовательский.

На данном этапе проектной деятельности, учащиеся проводят апробацию методик для проведения экспериментальной части проекта, организуют исследовательскую работу. Перед этим этапом необходимо проверить подготовку учащихся к проведению экспериментов в форме устного или письменного опросов. Примерные вопросы для учащихся:

1. Дайте развернутый ответ:

-озерная экосистема;

-минерализация;

-цветность вод;

-мутность вод;

-жесткость воды;

- гравиметрический метод;
  - титрометрический метод;
  - перманганатная окисляемость;
2. Какие органолептические показатели вы узнали?
  3. Наличие каких катионы обуславливает жесткость?
  4. ПДК это?
  5. Какие основные органолептические показатели выделяют?
  6. От чего зависит качество воды?

После проведения экспериментальной части и подготовки всей необходимой информации для представления проекта, проводятся консультации с учителем, на которых указываются ошибки и недочеты в определении целей и задач исследования.

На данном этапе учащимися выполняются следующие задания:

- экспериментальная часть: химический анализ питьевой воды;
- оформление отчета о проделанной работе.

*Экспериментальная часть.*

### ***Этап 3. Защита проекта.***

*Оформление результатов исследования.*

На данном этапе учащиеся структурируют всю полученную при исследовании информацию, готовят презентацию, делают выводы по проделанной работе.

## **Рекомендации по оформлению проектной работы**

### ***Структура проектной работы***

#### **1. Титульный лист:**

На титульном листе указываются:

- наименование учебного заведения
- тема проектной (исследовательской) работы;

Ф.И.автора, Ф.И.О. руководителя или консультанта исследовательской работы

**2. Содержание** (должно содержать наименования всех частей работы с указанием страниц). Написание работы похоже на работу над сочинением. Излагаем информацию последовательно, логично, подробно, образно, развернутыми предложениями. Избегайте слишком громоздких фраз – это позволит избежать ошибок и сделает текст более понятным. Используйте информацию сайтов, но не копируйте, а сделайте это творчески.

**I. Введение** – «Погружение» в проблему (выбор и осознание проблемы); сбор и обработка информации, постановка целей и задач;

### **II. Основная часть**

- **литературный обзор** - учащиеся проводят анализ информации, отражающую проблему исследования;
- **объекты и методы исследования** - учащиеся выполняют химический анализ, демонстрируют и обсуждают собственные результаты исследования.

**III. Заключение** – Самоанализ и самооценка проделанной работы, подготовка к защите проекта, защита проекта (презентация проекта).

**Приложения** (они должны иметь заголовки и последовательную нумерацию). Приложение 1 – план проведения химического эксперимента (доработанный с учетом сделанных замечаний).

На данном этапе подводятся итоги проделанной работы. В назначенный срок учащиеся представляют отчет по проектной деятельности в виде защиты своего проекта.