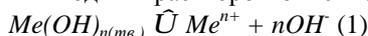


**РАСЧЕТНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
УСЛОВИЙ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ  
МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД**

Пестриков С.В., Исаева О.Ю.,  
Сапожникова Е.Н., Легуш Э.Ф., Красногорская Н.Н.  
Уфимский государственный авиационный  
технический университет,  
Уфа

Литературные данные по растворимости гидроксидов металлов и pH их осаждения, необходимые для оптимизации процессов очистки природных и промышленных вод, немногочисленны и весьма противоречивы. В данной работе предложен простой метод расчета минимальной растворимости гидроксидов металлов в водной среде, а также значений pH, при которых растворимость минимальна.

Равновесие между гидроксидом состава  $Me(OH)_{n(тв.)}$  ( $n$  - степень окисления металла) с насыщенным водным раствором описывается уравнением:



Помимо реакции (1) над осадком гидроксида металла протекают процессы образования гидрококомплексов в соответствии со следующим уравнением:



Количественной характеристикой таких равновесий служат общие константы образования соответствующих комплексов

$$b_{ij} = \frac{[Me_i(OH)_j]}{[Me^{n+}]^i [OH^-]^j}$$

Растворимость гидроксидов с насыщенным водным раствором  $S$  равна суммарной концентрации всех гидрококомплексов металла в растворе, образованных в результате растворения осадка:

$$S = [Me^{n+}] + \sum_{i=1} \sum_{j=1} i \cdot [Me_i(OH)_j] \quad (3)$$

Концентрацию иона металла  $Me^{n+}$  можно найти из произведения растворимости  $PP = [Me^{n+}] \cdot [OH^-]$ , а концентрации гидрококомплексов – из общих констант образования.

Если предположить, что в области минимальной растворимости металл находится в растворе в виде нейтрального гидрококомплекса  $Me(OH)_n^0$  и соседних комплексов  $Me(OH)_{n-1}$  и  $Me(OH)_{n+1}$ , то в соответствии с уравнением (3) растворимость гидроксидов  $Me(II)$  и  $Me(III)$  будет определяться выражениями:

$$S^{II} = [Me(OH)^+] + [Me(OH)_2^0] + [Me(OH)_3^-] \quad (4)$$

$$S^{III} = [Me(OH)_2^+] + [Me(OH)_3^0] + [Me(OH)_4^-] \quad (5)$$

С учетом выражений для произведения растворимости и общих констант образования гидрококомплексов уравнения (4), (5) принимают форму:

$$S^{II} = PP \cdot b_{11} \cdot [OH^-]^{-1} + PP \cdot b_{12} + PP \cdot b_{13} \cdot [OH^-] \quad (6)$$

$$S^{III} = PP \cdot b_{12} \cdot [OH^-]^{-1} + PP \cdot b_{13} + PP \cdot b_{14} \cdot [OH^-] \quad (7)$$

Известно, что для ионов металлов растворимость как функция pH проходит через минимум. Значение

$$S_{\min} \text{ определяется из условия } \frac{dS}{dpH} = 0.$$

Продифференцировав уравнения (6), (7) по pH, получаем

$$\frac{dS^{II}}{dpH} = -PP \cdot b_{11} \cdot [OH^-]^{-2} + PP \cdot b_{13} \quad (8)$$

$$\frac{dS^{III}}{dpH} = -PP \cdot b_{12} \cdot [OH^-]^{-2} + PP \cdot b_{14} \quad (9)$$

Очевидно, что уравнение (8) равно нулю при  $[OH^-] = \sqrt{\frac{b_{11}}{b_{13}}}$ , а уравнение (9) при  $[OH^-] = \sqrt{\frac{b_{12}}{b_{14}}}$ .

Приблизительный интервал начальных и конечных значений pH, соответствующих  $S_{\min}$  можно найти из предположения, что  $pH_{\text{нач.}}$  соответствует равенству  $[Me(OH)_n^0] = [Me(OH)_{n-1}]$ , а  $pH_{\text{кон.}}$  -  $[Me(OH)_n^0] = [Me(OH)_{n+1}]$ . Тогда:

$$\text{для } Me(OH)_{2(тв.)} \left[ OH^- \right]_{\text{нач.}} = \frac{b_{11}}{b_{12}} \left[ OH^- \right]_{\text{кон.}} = \frac{b_{12}}{b_{13}} \quad (10)$$

для

$$Me(OH)_{3(тв.)} \left[ OH^- \right]_{\text{нач.}} = \frac{b_{12}}{b_{13}} \left[ OH^- \right]_{\text{кон.}} = \frac{b_{13}}{b_{14}} \quad (11)$$

Подставляя в уравнения (4), (5) соответствующие  $[OH^-]$ , получим выражения для минимальной растворимости гидроксидов  $Me(OH)_{2(тв.)}$  и  $Me(OH)_{3(тв.)}$ :

$$S_{\min}^{II} = PP \cdot b_{12} \cdot \left( 1 + \frac{2 \cdot \sqrt{b_{11} \cdot b_{13}}}{b_{12}} \right) \quad (12)$$

$$S_{\min}^{III} = PP \cdot b_{13} \cdot \left( 1 + \frac{2 \cdot \sqrt{b_{12} \cdot b_{14}}}{b_{13}} \right) \quad (13)$$

Рассчитанные по уравнениям (12) и (13) значения  $S_{\min}$  и значения pH, соответствующие им, для гидроксидов Zn (II), Cu(II), Fe (II), Mn (II), Ni (II), Co (II), Cd(II), Pb (II), Fe (III) и Cr(III) приведены в таблице. Из которой видно, что растворимость гидроксидов изменяется в широких пределах от  $5,34 \cdot 10^{-5}$  моль/л для  $Pb(OH)_2$  до  $3,31 \cdot 10^{-10}$  моль/л для  $Fe(OH)_3$ . Проанализировав полученные цифры, гидроксиды металлов по растворимости можно расположить в следующий ряд:  $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+}$ .

**Таблица 1.** Метод расчета минимальной растворимости гидроксидов металлов в водной среде, а также значений рН, при которых растворимость минимальна.

Me <sup>n+</sup>	Упрощенный метод расчета			Полный метод расчета		
	Интервал рН	рН <sub>опт.</sub>	S <sub>min</sub> , моль/л	Интервал рН	рН <sub>опт.</sub>	S <sub>min</sub> , моль/л
Zn <sup>2+</sup>	7,9 – 11,5	9,7	1,8·10 <sup>-6</sup>	9,5-10,5	10	1,8·10 <sup>-6</sup>
Cu <sup>2+</sup>	9,3 – 10,5	9,9	3,1·10 <sup>-10</sup>	~10	10	3,2·10 <sup>-10</sup>
Fe <sup>2+</sup>	10,4 – 11,1	10,8	1,0·10 <sup>-7</sup>	10,5-11	11	1,1·10 <sup>-7</sup>
Ni <sup>2+</sup>	9,1 – 11,0	10,1	8,2·10 <sup>-9</sup>	10-10,5	10	8,4·10 <sup>-9</sup>
Mn <sup>2+</sup>	11,6 – 12,6	12,1	1,6·10 <sup>-7</sup>	~13	13	1,1·10 <sup>-6</sup>
Pb <sup>2+</sup>	9,4 – 10,9	10,2	5,3·10 <sup>-5</sup>	10-10,5	10	6,0·10 <sup>-5</sup>
Co <sup>2+</sup>	9,2 – 12,7	10,9	3,3·10 <sup>-7</sup>	10-11,5	11	3,3·10 <sup>-7</sup>
Cd <sup>2+</sup>	10,3 – 12,9	11,6	2,2·10 <sup>-7</sup>	11-12	11,5	2,2·10 <sup>-7</sup>
Fe <sup>3+</sup>	6,3 – 9,6	8,0	3,3·10 <sup>-10</sup>	7-9	8	3,3·10 <sup>-10</sup>
Cr <sup>3+</sup>	8,3 – 9,4	8,9	1,6·10 <sup>-6</sup>	8,5-9	9	1,6·10 <sup>-6</sup>

Проанализировав таблицу, можно сделать вывод, что значения минимальной растворимости по упрощенному методу, предложенному в данной работе, и полному методу расчета (с учетом всех гидроксокомплексов) практически совпадают для всех металлов, кроме марганца; интервал рН, при котором растворимость минимальна, рассчитанный по упрощенному методу более широкий, чем интервал, рассчитанный по полному методу. Однако по упрощенному методу можно более точно определить рН<sub>опт.</sub>

Таким образом, полученные данные позволяют оценить эффективность гидроксидного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, а также усовершенствовать процессы очистки природных и промышленных вод.

### ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ БИОДЕГРАДАЦИИ СПАВ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Пузырева С.Г.

За последние годы увеличивается количество загрязняющих веществ, попадающих в водные объекты Байкальского региона. Одна из основных причин усиливающегося загрязнения водных ресурсов региона заключается в том, что сооружения очистки промышленных и хозяйственных бытовых сточных вод морально и технически устарели и вследствие этого в нормальном режиме они не очищают стоки до предельно-допустимых концентраций (ПДК) содержания загрязняющих веществ, нормируемых в Байкальском регионе. Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) входят в число ксенобиотиков, потенциально опасных для окружающей среды. Интенсивное производство и применение детергентов обуславливает присутствие СПАВ в качестве постоянного компонента отходов и выбросов различных отраслей промышленности и сельского хозяйства. Насыщение ими биосферы может привести к необратимым последствиям ввиду их многопланового отрицательного воздействия на живые организмы [1].

В настоящей работе проведен сравнительный анализ деградации СПАВ различной химической природы культурой рода *Egwinia* [2], выделенной нами

ранее из сточных вод меховых предприятий. Объектами исследования являлись неионогенные (Превоцелл W-OF-7, Wetter HAC) и анионоактивные СПАВ (Гамма, De-Sol-A).

Превоцелл W-OF-7 представляет собой продукт оксипропилирования технических жирных спиртов. По внешнему виду воскообразная масса белого цвета, устойчив к жесткой воде, а также в кислых и щелочных растворах.

Wetter HAC - 100% активный, неионогенный, смачивающий агент, усиленный специальными бактерицидами и фунгицидами. На вид светло-янтарная, немного вязкая жидкость, растворимость неограниченная.

De-Sol-A – анионоактивное, низкорастворимое моющее средство, на вид представляет собой белую пасту с рН 8-8,5 (1% раствор).

Гамма – многокомпонентная система, состоящая из поверхностно-активных веществ, органического растворителя и специальных добавок на основе циклических терпенов. Прозрачная жидкость со слабым характерным запахом; рН 1%-ного раствора 6,5-8,0 [3].

Основная среда для культивирования включала (г/дм<sup>3</sup>): NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 1,0; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> – 1,0; NaCl – 0,5; MgCl<sub>2</sub> – 0,1. В качестве единственного источника углерода и энергии в среду вносили один из исследуемых СПАВ в концентрации 0,5 г/дм<sup>3</sup>. Посевная доза составляла 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> кл/см<sup>3</sup>. Инкубирование проводили при (37±0,5)<sup>0</sup>С в 0,5 дм<sup>3</sup> колбах Эрленмейера на круговой качалке со скоростью вращения 250 об/мин в течение 96 ч. Степень вовлечения СПАВ в конструктивный и энергетический обмен оценивали по изменениям интенсивности ИК-спектров и динамики изменения их концентрации в процессе культивирования. Наибольшая степень деградации была характерна для неионогенных СПАВ и составила 85% (для Превоцелл W-OF-7) и 60% (для Wetter HAC). Степень деструкции анионоактивных СПАВ составила менее 30%. Для подтверждения полученных данных был проведен спектральный анализ.

ИК-спектроскопия – интегральный метод исследования, дающий информацию практически обо всех элементах сложной молекулы СПАВ. В ИК-спектре исследуемых поверхностно-активных веществ в об-