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

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

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:

$$Me(OH)_{n(тв.)} \hat{U} \; Me^{n+} + nOH^- \qquad (1)$$

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

$$iMe^{n+} + jOH^- \hat{U} \; Me_i(OH)_j \qquad (2)$$

Количественной характеристикой таких равновесий служат общие константы образования соответствующих комплексов $b_{ij} = \dfrac{\left[Me_i(OH)_j\right]}{\left[Me^{n+}\right]^i \cdot \left[OH^-\right]^j}$.

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

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

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

Если предположить, что в области минимальной растворимости металл находится в растворе в виде нейтрального гидроксокомплекса $Me(OH)_n^0$ 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:

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

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

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

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

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

Известно, что для ионов металлов растворимость как функция pH проходит через минимум. Значение $S_{min}$ определяется из условия $\dfrac{dS}{dpH} = 0$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

| **$Me^{n+}$** | **Упрощенный метод расчета** | | | **Полный метод расчета** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Интервал pH** | **$pH_{опт.}$** | **$S_{min}$, моль/л** | **Интервал pH** | **$pH_{опт.}$** | **$S_{min}$, моль/л** |
| **$Zn^{2+}$** | 7,9 – 11,5 | 9,7 | $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ | 9,5-10,5 | 10 | $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ |
| **$Cu^{2+}$** | 9,3 – 10,5 | 9,9 | $3{,}1 \cdot 10^{-10}$ | ~10 | 10 | $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ |
| **$Fe^{2+}$** | 10,4 - 11,1 | 10,8 | $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ | 10,5-11 | 11 | $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ |
| **$Ni^{2+}$** | 9,1 – 11,0 | 10,1 | $8{,}2 \cdot 10^{-9}$ | 10-10,5 | 10 | $8{,}4 \cdot 10^{-9}$ |
| **$Mn^{2+}$** | 11,6 – 12,6 | 12,1 | $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ | ~13 | 13 | $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ |
| **$Pb^{2+}$** | 9,4 – 10,9 | 10,2 | $5{,}3 \cdot 10^{-5}$ | 10-10,5 | 10 | $6{,}0 \cdot 10^{-5}$ |
| **$Co^{2+}$** | 9,2 – 12,7 | 10,9 | $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ | 10-11,5 | 11 | $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ |
| **$Cd^{2+}$** | 10,3 – 12,9 | 11,6 | $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ | 11-12 | 11,5 | $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ |
| **$Fe^{3+}$** | 6,3 – 9,6 | 8,0 | $3{,}3 \cdot 10^{-10}$ | 7-9 | 8 | $3{,}3 \cdot 10^{-10}$ |
| **$Cr^{3+}$** | 8,3 – 9,4 | 8,9 | $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ | 8,5-9 | 9 | $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ |

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 pH, при котором растворимость минимальна, рассчитанный по упрощенному методу более широкий, чем интервал, рассчитанный по полному методу. Однако по упрощенному методу можно более точно определить $pH_{опт.}$

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.