К ВОПРОСУ О РАЦИОНАЛЬНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КВАРЦЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Немчинова Н.В., Клец В.Э.
Иркутский государственный технический университет, Иркутск

Традиционные методы получения кремния основаны на выплавке в электрических печах при нагреве шихтовой смеси, состоящей из кремнеземсодержащего сырья и углеродистого восстановителя.

Источником металлов-примесей являются кварцит, зола восстановителей и примеси электродов печи, но большую часть примесей вносит рудная часть шихты. В связи с этим возникает необходимость расширения сырьевой базы для повышения качества выплавляемого кремния за счет новых месторождений кварца и значительных запасов кварцевых песков Восточной Сибири.

Нами были проведены исследования по поиску кварцевых месторождений, удовлетворяющих требованиям по содержанию примесных элементов.

Малокутулахское месторождение – одно из крупных месторождений кварца в нашем регионе. Полезное ископаемое - жильный кварц. Данное кварцепроявление представляет собой крупное жильное поле субширотной ориентации, сложенное семью линейными зонами повышенной концентрации жильных объектов гранулированного кварца. Нами проведены аналитические исследования 8 лабораторных проб данного сырья в НПО «Кварц» (г. Санкт-Петербург) и СПО «Лисма» (г. Саранск) по вопросу его обогатимости. Результаты исследований приведены ниже.

Результаты проведенных исследований проб данного кварца в фирме «Bayer» (Германия) также подтвердили пригодность для получения кремния более высокого сорта.

Таблица.

Светопропускание, %	80,3	77,0
Минеральные примеси, ppm	8	
Тяжелая фракция	(флогопит, мусковит, гранат)	отсутствует
Легкая фракция	отсутствует	отсутствует
Содержание элементов примесей, ppm:		
Железо	3,7	8,5
Алюминий	42,4	20,0
Магний	1,4	0,5
Титан	4.8	3,4
Кальций	2,1	4,0
Медь	1,1	-
Марганец	-	-
Натрий	6,4	11.0
Калий	5,6	4,3
Литий	-	3,0
Сумма	67,5	54,7

Кроме этого, нами совместно с институтом «Механобр» (г. Санкт-Петербург) были проведены исследования по определению оптимальной схемы обогащения кварцевых песков (крупностью > 5 мм) Игирминского месторождения. Была принята гравитационно-магнитная схема, включающая в себя дешламацию, мокрую магнитную сепарацию с последующей сушкой. Данная схема обогащения обеспечила получение песков с содержанием Fe_2O_3 до 0,2%, Al_2O_3 до 0,45 %, CaO до 0,1% , что позволяет улучшить качество выплавляемого кремния.

Таким образом, наш регион обладает высококачественным кварцевым сырьем, пригодным после предварительного обогащения для выплавки кремния более высокого сорта. Кроме этого, показана возможность использования мелкофракционных кварцевых песков в качестве рудной части шихты при получении кремния.

УПРОЩЕННЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРОКСИДНОГО МЕТОДА УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Пестриков С.В., Исаева О.Ю., Сапожникова Е.Н., Набиев А.Т., Астахова В.Л., Легушс Э.Ф., Красногорская Н.Н
Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа

Для выбора метода удаления тяжелых металлов из водных растворов необходимо знать условия перехода металлов из растворенного состояния в осадок. Исследование закономерностей гидролитического поведения металлов имеет большое значение при оптимизации процессов очистки природных и промышленных вод, поскольку известно, что в процессах сорбции, ионного обмена, экстракции гидролизован-

ные формы металлов в ряде случаев проявляют повышенную активность.

В известной нам литературе данные о растворимости гидроксидов металлов немногочисленны и весьма противоречивы. Известно только, что для большинства ионов металлов соответствующие им гидроксиды являются малорастворимыми соединениями. Расчет минимальной растворимости гидроксидов металлов затруднен отсутствием в большинстве случаев достаточно полных и надежных данных о константах равновесия и произведениях растворимости. Значения pH осаждения гидроксидов металлов также очень противоречивы.

Обычно растворимость малорастворимых соединений рассчитывают по произведению растворимости. Однако, как это экспериментально установлено, для определения растворимости гидроксидов металлов в водных растворах необходимо количественно учитывать процесс гидролиза, который значительно увеличивает растворимость гидроксидов.

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

$$Me(OH)_{n(тв.)} \Leftrightarrow Me^{n+} + nOH^- \quad (1)$$

Константа равновесия данной реакции называется произведением растворимости и имеет вид:

$$ПР = [Me^{n+}]\cdot[OH^-]^n \quad (2)$$

С другой стороны, помимо реакции (1) над осадком гидроксида металла протекают процессы образования гидроксокомплексов в соответствии со следующим уравнением:

$$iMe^{n+} + jOH^- \Leftrightarrow Me_i(OH)_j \quad (3)$$

Количественной характеристикой равновесий (3) служат общие константы образования соответствующих гидроксокомплексов, которые определяются следующим образом:

$$\beta_{ij} = \frac{\left[Me_i(OH)_j\right]}{\left[Me^{n+}\right]^i \cdot \left[OH^-\right]^j} \quad (4)$$

Важной характеристикой равновесия осадков гидроксидов с насыщенным водным раствором является растворимость S, которая равна суммарной концентрации всех гидроксокомплексов металла в растворе, образованных в результате растворения осадка:

$$S = \left[Me^{n+}\right] + \sum_{i=1}\sum_{j=1} i \cdot \left[Me_i(OH)_j\right] \quad (5)$$

Концентрацию иона металла Me^{n+} можно найти из произведения растворимости (2), а концентрации гидроксокомплексов – из общих констант образования (4). Также для гидроксидов металлов характерно изменение растворимости в зависимости от pH по кривой с минимумом, т.е. при некотором значении pH растворимость гидроксида металла $S = S_{min}$.

В данной работе предложен простой метод расчета минимальной растворимости гидроксидов металлов в водной среде, а также значений pH, при которых растворимость минимальна.

Отметим, что разброс литературных данных по значениям произведений растворимости гидроксидов металлов весьма значителен и достигает в некоторых случаях восьми порядков. Причиной таких существенных расхождений может являться изменение состава и свойств гидроксидов вследствие существования нескольких их модификаций, в том числе псевдостабильных, а также процесс старения, который приводит к изменению состава, структуры, свойств и, в первую очередь, уменьшению растворимости. Так, для свежеосажденных гидроксидов произведение растворимости всегда выше, чем для состаренных.

Наблюдаемые расхождения в общих константах образования гидроксокомплексов металлов, приводимых в справочной литературе, могут быть объяснены различием методов и условий проведения эксперимента у разных авторов.

Наиболее достоверные и надежные значения общих констант образования гидроксокомплексов и произведения растворимости гидроксидов, на наш взгляд, представлены в табл.1 и 2.

Если предположить, что в области минимальной растворимости металл находится в водном 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 (5) растворимость гидроксидов Me (II) и Me (III) будет определяться выражениями:

$$S^{II} = [Me(OH)^+] + [Me(OH)_2^0] + [Me(OH)_3^-] \quad (6)$$

$$S^{III} = [Me(OH)_2^+] + [Me(OH)_3^0] + [Me(OH)_4^-] \quad (7)$$

С учетом выражений для произведения растворимости (2) и общих констант образования (4) уравнения (6), (7) принимают форму:

$$S^{II} = ПР\cdot\beta_{11}\cdot[OH^-]^{-1} + ПР\cdot\beta_{12} + ПР\cdot\beta_{13}\cdot[OH^-] \quad (8)$$

$$S^{III} = ПР\cdot\beta_{12}\cdot[OH^-]^{-1} + ПР\cdot\beta_{13} + ПР\cdot\beta_{14}\cdot[OH^-] \quad (9)$$

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

Продифференцировав уравнения (8), (9) по pH, получаем

$$\frac{dS^{II}}{dpH} = -ПР\cdot\beta_{11}\cdot[OH^-]^{-2} + ПР\cdot\beta_{13} \quad (10)$$

$$\frac{dS^{III}}{dpH} = -ПР\cdot\beta_{12}\cdot[OH^-]^{-2} + ПР\cdot\beta_{14} \quad (11)$$

очевидно, что уравнение (10) равно нулю при

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{\frac{\beta_{11}}{\beta_{13}}} \quad (12)$$

а уравнение (11) при

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{\frac{\beta_{12}}{\beta_{14}}} \quad (13)$$

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 $pH_{кон.}$ равенству $[Me(OH)_n^0]=[Me(OH)_{n+1}]$. Тогда в соответствии с уравнением (4):

для $Me(OH)_{2(тв.)}$

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

для $Me(OH)_{3(тв.)}$

$$\left[OH^-\right]_{нач.} = \frac{\beta_{12}}{\beta_{13}} \left[OH^-\right]_{кон.} = \frac{\beta_{13}}{\beta_{14}} \qquad (15)$$

Таблица 1. Значения рПР гидроксидов тяжелых металлов

Гидроксид	рПР	Гидроксид	рПР
$Zn(OH)_2$	16,86 (ZnO неакт.)	$Pb(OH)_2$	15,28 (PbO красн.)
$Cu(OH)_2$	20,38 (CuO кр.)	$Co(OH)_2$	15,70 (роз.)
$Fe(OH)_2$	15,15 (акт.)	$Cd(OH)_2$	14,35 (β)
$Ni(OH)_2$	17,20 (кр.)	$Fe(OH)_3$	39,50 (FeOOH аморф.)
$Mn(OH)_2$	12,80 (акт.)	$Cr(OH)_3$	30,00 (акт.)

Таблица 2. Значения общих констант образования гидроксокомплексов металлов (lg β_{ij})

Металл	Комплекс	lg β_{ij}	Металл	Комплекс	lg β_{ij}
Zn^{2+}	$Zn(OH)^+$	5,04	Pb^{2+}	$Pb(OH)^+$	6,29
	$Zn(OH)_2^0$	11,10		$Pb(OH)_2^0$	10,88
	$Zn(OH)_3^-$	13,60		$Pb(OH)_3^-$	13,94
	$Zn(OH)_4^{2-}$	14,80		$Pb_2(OH)^{3+}$	7,64
	$Zn_2(OH)^{3+}$	5,00		$Pb_3(OH)_4^{2+}$	32,12
	$Zn_2(OH)_6^{2-}$	26,20		$Pb_4(OH)_4^{4+}$	35,12
				$Pb_6(OH)_8^{4+}$	68,39
Cu^{2+}	$Cu(OH)^+$	>6,00	Co^{2+}	$Co(OH)^+$	4,35
	$Cu(OH)_2^0$	>10,70		$Co(OH)_2^0$	9,20
	$Cu(OH)_3^-$	>14,20		$Co(OH)_3^-$	10,50
	$Cu(OH)_4^{2-}$	16,40		$Co(OH)_4^{2-}$	9,70
	$Cu_2(OH)_2^{2+}$	17,64		$Co_2(OH)^{3+}$	2,80
				$Co_4(OH)_4^{4+}$	25,47
Fe^{2+}	$Fe(OH)^+$	4,50	Cd^{2+}	$Cd(OH)^+$	3,92
	$Fe(OH)_2^0$	7,40		$Cd(OH)_2^0$	7,65
	$Fe(OH)_3^-$	11,00		$Cd(OH)_3^-$	>8,70
	$Fe(OH)_4^{2-}$	10,00		$Cd(OH)_4^{2-}$	8,65
				$Cd_2(OH)^{3+}$	4,61
				$Cd_4(OH)_4^{4+}$	23,15
Ni^{2+}	$Ni(OH)^+$	4,14	Fe^{3+}	$Fe(OH)^{2+}$	11,81
	$Ni(OH)_2^0$	9,00		$Fe(OH)_2^+$	22,33
	$Ni(OH)_3^-$	12,00		$Fe(OH)_3^0$	>30,00
	$Ni(OH)_4^{2-}$	<12,00		$Fe(OH)_4^-$	34,40
	$Ni_2(OH)^{3+}$	3,30		$Fe_2(OH)_2^{4+}$	25,05
	$Ni_4(OH)_4^{4+}$	28,26		$Fe_3(OH)_4^{5+}$	49,70
Mn^{2+}	$Mn(OH)^+$	3,41	Cr^{3+}	$Cr(OH)^{2+}$	10,00
	$Mn(OH)_2^0$	5,80		$Cr(OH)_2^+$	18,30
	$Mn(OH)_3^-$	7,20		$Cr(OH)_3^0$	24,00
	$Mn(OH)_4^{2-}$	7,70		$Cr(OH)_4^-$	28,60
	$Mn_2(OH)^{3+}$	3,44		$Cr_2(OH)_2^{4+}$	22,94
	$Mn_2(OH)_3^+$	18,10		$Cr_3(OH)_4^{5+}$	47,85

От значений $[OH^-]$ можно перейти к pH, используя уравнение для ионного произведения воды pH = 14 – pOH.

Подставляя в уравнения (8), (9) соответствующие $[OH^-]$ из (12), (13), получим выражения для минимальной растворимости гидроксидов $Me(OH)_{2(тв.)}$ и $Me(OH)_{3(тв.)}$:

$$S_{\min}^{II} = ПР \cdot \beta_{12} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \sqrt{\beta_{11} \cdot \beta_{13}}}{\beta_{12}}\right) \qquad (16)$$

$$S_{\min}^{III} = ПР \cdot \beta_{13} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot \sqrt{\beta_{12} \cdot \beta_{14}}}{\beta_{13}}\right) \qquad (17)$$

Из уравнений (12) - (17) следует, что минимальное значение растворимости гидроксидов зависит не только от величины произведения растворимости и общей константы образования нульзарядного комплекса β_{12} или β_{13}, но и от значений констант соседних гидроксокомплексов. Величины pH, соответствующие S_{min}, а также $pH_{нач.}$ и $pH_{кон.}$ определяются только соотношениями между константами образования гидроксокомплексов.

Рассчитанные по уравнениям (16) и (17) значения минимальной растворимости и значения pH, соответствующие им, гидроксидов цинка (II), меди (II), железа (II), марганца (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), свинца (II), железа (III) и хрома (III) приведены в табл. 3.

Таблица 3. Интервал pH, соответствующий минимальной растворимости, $pH_{опт.}$ и минимальная растворимость гидроксидов металлов в воде

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	$1,8\cdot10^{-6}$	9,5-10,5	10	$1,8\cdot10^{-6}$
Cu^{2+}	9,3 – 10,5	9,9	$3,1\cdot10^{-10}$	~10	10	$3,2\cdot10^{-10}$
Fe^{2+}	10,4 - 11,1	10,8	$1,0\cdot10^{-7}$	10,5-11	11	$1,1\cdot10^{-7}$
Ni^{2+}	9,1 – 11,0	10,1	$8,2\cdot10^{-9}$	10-10,5	10	$8,4\cdot10^{-9}$
Mn^{2+}	11,6 – 12,6	12,1	$1,6\cdot10^{-7}$	~13	13	$1,1\cdot10^{-6}$
Pb^{2+}	9,4 – 10,9	10,2	$5,3\cdot10^{-5}$	10-10,5	10	$6,0\cdot10^{-5}$
Co^{2+}	9,2 – 12,7	10,9	$3,3\cdot10^{-7}$	10-11,5	11	$3,3\cdot10^{-7}$
Cd^{2+}	10,3 – 12,9	11,6	$2,2\cdot10^{-7}$	11-12	11,5	$2,2\cdot10^{-7}$
Fe^{3+}	6,3 – 9,6	8,0	$3,3\cdot10^{-10}$	7-9	8	$3,3\cdot10^{-10}$
Cr^{3+}	8,3 – 9,4	8,9	$1,6\cdot10^{-6}$	8,5-9	9	$1,6\cdot10^{-6}$

Из табл. 3 видно, что растворимость гидроксидов изменяется в широких пределах от $5,34\cdot10^{-5}$ моль/л для $Pb(OH)_2$ до $3,31\cdot10^{-10}$ моль/л для $Fe(OH)_3$.

Проанализировав полученные цифры, гидроксиды металлов по растворимости можно расположить в следующий ряд: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{3+}$.

Проанализировав табл. 3, можно сделать вывод, что 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 $pH_{опт.}$ Отметим также, что значения минимальной растворимости практически совпадают для всех металлов, кроме марганца. Причиной расхождений является то, что в области минимальной растворимости вклад в растворимость вносят не только комплексы $Mn(OH)_2^0$, $Mn(OH)_3^-$, $Mn(OH)_4^{2-}$ но и полиядерный комплекс $Mn_2(OH)_3^+$ (доля которого составляет 30 %). Итак, для цинка, никеля, свинца, кобальта, кадмия, меди, железа (II) и (III), хрома (III) растворимость гидроксидов в воде можно рассчитывать по упрощенному методу с учетом образования нейтрального гидроксокомплекса и двух соседних. Для марганца же пренебрежение той или иной константой гидроксообразования может привести к значительной ошибке.

Таким образом, предложенный в данной работе метод расчета минимальной растворимости гидроксидов металлов позволяет установить связь между константами образования гидроксокомплексов металлов и значениями pH осаждения гидроксидов, оценить эффективность гидроксидного метода очистки сточных вод от ионов металлов, определить точное значение pH, соответствующее минимальной растворимости гидроксидов в водных растворах, а также оценить приблизительный интервал оптимальных значений pH. Полученные данные позволяют усовершенствовать процессы очистки природных и промышленных вод от ионов тяжелых металлов.

ВЛИЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРОДА САЛАВАТА НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ СНЕГА, ПОЧВЫ И ПРОДУКТОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА

Степанов Е.Г.,Салимова Ф.А., Фасиков Р.М., Шафиков М.А.,Парахин А.А, Мулдашева Н.А.*
*Центр Госсанэпиднадзора в г. Салавате, *Центр Госсанэпиднадзора № 20 Федерального управления медико-биологических и экстремальных проблем при Минздраве России,*
Салават, Республика Башкортостан

Известно, что в последние годы санэпидобстановка в России ухудшается по ряду показателей. Усиление техногенного давления на биосферу ведёт к активному загрязнению почвы, наземных и подземных водоисточников, снегового покрова и атмосферы различными химическими соединениями, в т.ч. тяжёлыми металлами. Попадая в организм человека, они не подвергаются существенным изменениям и очень медленно выводятся [1].

В 36 субъектах России (республики Башкортостан, Северная Осетия-Алания, Татарстан, Чувашская и др.) источником наибольшего количества загрязнителей атмосферного воздуха является химическая и нефтехимическая промышленность [3].

Оценка загрязнения атмосферного воздуха и риска неблагоприятных последствий для здоровья населения при воздействии токсикантов, поступающих в организм человека аэрогенным и алиментарным путями, являются одной из актуальных задач гигиенической науки с целью обоснования и принятия необходимых профилактических мер [2].

Исследования подтверждают, что загрязнители атмосферного воздуха осаждаются и аккумулируются в снеговом покрове. Этот вид осаждений составляет 80-90 % всей массы загрязняющих веществ. Скорость осаждения загрязняющих веществ колеблется в больших пределах, однако, по мнению T. McKone и J.Daniels, средняя скорость осаждения для газообразных веществ составляет 600 м/сут., для твёрдых частиц -500 м/сут. [2].

В районах, подверженных интенсивному антропогенному воздействию, при образовании снега про-