



Министерство образования и науки
Российской Федерации



Администрация
Кемеровской области



Кемеровский научный центр
СО РАН



ФГБОУ ВПО «Кемеровский
технологический институт пищевой
промышленности»

МАТЕРИАЛЫ

Международной молодежной научной школы "ЭКОЛОГИЯ КРУПНЫХ ВОДОЕМОВ И ИХ БАССЕЙНОВ"



**в рамках федеральной целевой программы «Научные и
научно-педагогические кадры инновационной России»
на 2009–2013 годы**

28 мая – 1 июня 2012 г.

Кемерово

УДК 502.51
ББК 29.18
М 43

Под общей редакцией
профессора, д-ра хим. наук В.П. Юстратова

М 43 Международная молодежная научная школа
«Экология крупных водоемов и их бассейнов» материалы
научной школы 28 мая – 1 июня 2012 г. / под общ. ред.
В.П. Юстратова; ФГБОУ ВПО «Кемеровский
технологический институт пищевой промышленности».
Кемерово, 2012. – 288 с.

ISBN 978-5-89289-663-4.

В сборнике представлены материалы
Международной молодежной научной школы, объединенные
по направлениям:

Материалы изданы в авторской редакции на русском
языке.

*Международная молодежная научная школа проводится в
рамках федеральной целевой программы
«Научные и научно-педагогические кадры инновационной
России» на 2009-2013 годы, государственный контракт
№ 12.741.12.0069 от 11.05.2012*

УДК 502.51
ББК 29.18

© Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности, 2012

ISBN 978-5-89289-663-4

МАТЕРИАЛЫ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ

ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНО-РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Л.В.Никифорова, начальник ФГБУ "Кемеровский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды"

Водные ресурсы используются во всех отраслях экономики, но наиболее жесткие требования к качеству воды предъявляются к источникам питьевого и хозяйственно - бытового водоснабжения.

В структуре водоснабжения Кемеровской области поверхностных водные объекты занимают 75 %. В водоснабжении сельского населения используются подземные воды.

Сосредоточение на территории Кемеровской области значительной части промышленных предприятий Западной Сибири, преимущественно горнодобывающих и металлургических, отрицательно сказывается на состоянии водных ресурсов. Качество воды в реке Томь, одного из наиболее крупных притоков реки Обь, по общепринятой классификации качества вод характеризуется от «умеренно загрязненной» до «загрязненной».

Гидрографическая сеть Кемеровской области принадлежит бассейну р. Обь и представлена довольно густой сетью малых и средних рек, озерами, водохранилищами, болотами.

На территории Кемеровской области протекает 32109 рек общей протяженностью 245152 км. Реки Томь и Иня – основные поверхностные источники водоснабжения области.

Река Томь и ее наиболее крупные притоки (Бельсу, Уса, Мрассу, Тугуяс, Кондома, Верхняя, Средняя и Нижняя Терси, Тайдон, а также Яя, Кия, Урюп) берут начало в горах Кузнецкого Алатау и Горной Шории.

Вторая наиболее значимая река области – Иня, берущая начало на южном склоне Тарадановского увала. Ее притоки реки – Уроп, Ближний Менчереп, Дальний Менчереп, Мереть, Бачат, Ур, Касьма, Тарсьма.

Река Чумыш образуется в результате слияния рек Томь–Чумыш и Кара–Чумыш, берущих начало на юго–западном склоне Салаирского кряжа.

Реки северной и северо–восточной части Кемеровской области принадлежат бассейну р. Чулым. Крупнейшими являются р. Яя с притоками Барзас, Алчедат, Китат и р. Кия с притоками Чедат, Чебула и Тяжин.

Питание рек смешанное с преобладанием снегового в степной и лесостепной зонах, где оно составляет до 70–80 % годового стока. В таежной зоне доля снегового питания снижается до 50 % за счет увеличения доли дождевого и подземного стока. В зимний период питание поверхностных вод осуществляется только за счет подземных вод.

Вскрываются реки в конце второй – начале третьей декады апреля. Весенний ледоход продолжается 5–10 дней и приходится на конец апреля – начало мая.

На территории Кемеровской области существует 850 озер суммарной площадью 101 кв. км, большая часть которых является старицами рек Иня, Яя, Кия в их нижнем течении.

Из существующих в области водохранилищ наиболее крупными являются: Беловское, Кара–Чумышское, Журавлевское, Дудетское, запасы воды которых используются в энергетике, хозяйственно–питьевом водоснабжении, для орошения, рыборазведения и в рекреационных целях.

Гидрологический режим и оценка качество поверхностных водных объектов

Наблюдения за гидрологическим и гидрохимическим состоянием поверхностных водных объектов на территории Кемеровской области в течение 2011 года проводились Государственным учреждением «Кемеровский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» в 28 пунктах, 40 створах, на 19 водных объектах.

Гидрологическая характеристика

Гидрологический режим рек Кемеровской области в 2011 году характеризовался: устойчивой зимней меженью, ранним и дружным вскрытием, непродолжительным ледоходом, многопиковым половодьем, низкой летне–осенней меженью.

Зимняя межень. Зима (ноябрь 2010 – февраль 2011 года) была аномально холодной, (на 3 – 40С ниже нормы). Ледостав на реках установился на 1-3 недели позже средних многолетних дат. За период с ноября 2010 года по март 2011 года осадков выпало в среднем по области 120% от нормы.

Запасы воды в снежном покрове были около и выше нормы. Наибольшие запасы воды в снежном покрове были на территории бассейна реки Иня (Беловский, Крапивинский и Промышленновский районы). Максимальная толщина льда - около нормы. Минимальные уровни зимней межени зафиксированы выше минимальных многолетних на 8-65 см.

Среднемесячные уровни в течение зимы на Томи были выше нормы, на Кие – ниже нормы.

Вскрытие. Вскрытие рек было ранним и дружным. Реки вскрылись раньше средних многолетних дат: Томь – на 3–7 дней; Уса и Мрас-Су – на 7–8 дней; Кондома – на 2 - 5 дней; Кия и Яя – на 6 - 10 дней.

Вскрытие рек сопровождалось ледоходом, который продолжался на Томи 4-7 дней, на ее притоках – 1- 6 дней, на Кие – 4-9 дней, на Яе – 2 дня.

Половодье. Половодье 2011 года было обусловлено, с одной стороны, запасами воды в снежном покрове, которые распределялись по территории относительно равномерно, и были, в среднем по области, на 10-20% выше нормы, с другой стороны, погодными условиями в период прохождения половодья.

Первая волна, сопровождавшаяся вскрытием, прошла в период с 10 по 25 апреля. Максимальные уровни первой волны были высшими почти на всех реках области, кроме верховьев Томи и Усы. На этих реках максимальные уровни наблюдались в период с 20 по 23 мая при прохождении последней волны половодья, сформированной таянием высокогорных снегов.

Максимальные уровни на реке Томи у г.Новокузнецка достигли опасной отметки, на реке Искитимке превышение уровня над опасным составило всего 10 см.

Летне-осенняя межень. Уровневый режим рек в период летне-осенней межени носил относительно устойчивый характер и был обусловлен режимом осадков, которых за сезон,

в среднем по области, выпало 95 % от нормы. За этот период на реках области прошло от 3 до 6 незначительных подъемов уровней. Наибольший дождевой паводок прошел в конце августа – начале сентября.

Минимальные уровни на реках были выше минимальных многолетних на 5 – 51 см. Среднемесячные уровни были ниже нормы на 8-70 см.

Первые ледовые явления почти на всех реках области появились в первой декаде ноября: забереги, сало, снежура, внутриводный лед, шугоход. Шугоход продолжался, на Томи от 3 до 15 дней, на ее притоках – от 2 до 4 дней, на Кие – от 7 до 16 дней, на Яе – 6 дней.

Ледостав на Томи и ее притоках установился в сроки, близкие к норме, на Кие и Яе – позже средних многолетних дат.

Гидрохимическая характеристика

Реки бассейна реки Томи загрязняют сточные воды предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства.

Основными загрязняющими веществами являются: нефтепродукты, фенолы, соединения азота, легкоокисляемая органика, железо общее, в отдельных створах ещё марганец, медь и цинк.

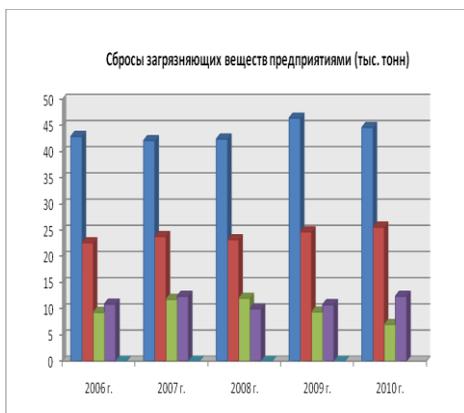


Рисунок 1.– Динамика сбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями – ЗАО «Водоканал», ОАО «ЗСМК», ОАО «НКМК», ОАО ОУК «ЮКУ филиал «Шахта «Абашевская» - основными вкладчиками в загрязнение водоемов за период 2006 –2010 г.г. (тыс.тонн/год)

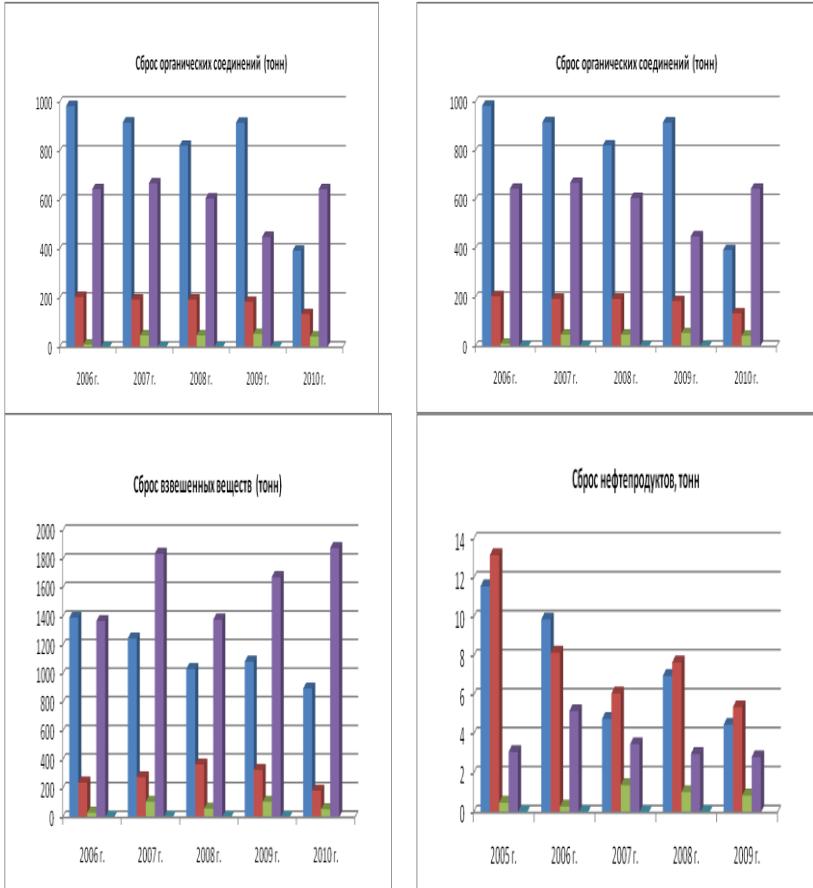


Рисунок.2. - Динамика сброса органических соединений (по БПК_{полн}), нефтепродуктов, загрязняющих, взвешенных веществ в реки Томь, Аба, Конобениха и Есаулка за 2006 –2010 г.г. (тонн/год)

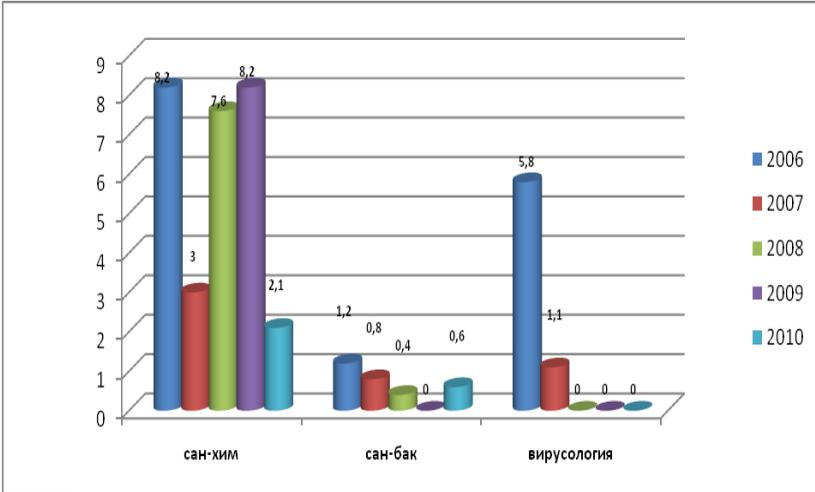


Рисунок 3 - Качественная характеристика питьевой воды по Кемеровской области, 2006-2010г.г. (% нестандартных проб)

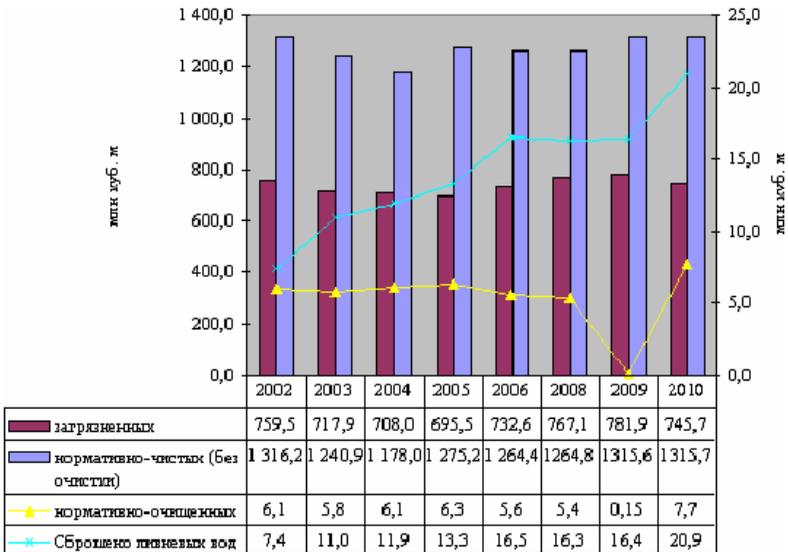


Рис. 4 Сброс сточных вод по качеству

Река Томь и ее притоки (Уса, Мрас-Су, Мундыбаш, Кондома, Аба, Ускат, Средняя Терсь, Искитимка)

Среднегодовые концентрации нефтепродуктов в реке Томи, по сравнению с 2010 годом, уменьшились и составили от 1,0 ПДК (выше г. Кемерово) до 1,8 ПДК (п.г.т. Крапивинский, с. Поломошное).

В разовых пробах максимальная концентрация нефтепродуктов зарегистрирована в створе выше г. Междуреченск – 6,2 ПДК.

Фенолами Томь загрязнена в пределах ПДК, максимальная концентрация фенолов в разовых пробах зарегистрирована ниже города Новокузнецка (с. Славино) – 10 ПДК.

Азотом нитритным загрязнены створы ниже города Новокузнецка (с. Славино), п.г.т. Крапивинский и в черте с. Поломошное, среднегодовые концентрации составили 3,2/1,5/1,2 ПДК соответственно.

Среднегодовые концентрации азота аммонийного превысили ПДК в створе ниже г. Новокузнецк (с. Славино) – 1,8 ПДК. В остальных створах контроля среднегодовые концентрации соединений азота не достигли своих ПДК.

В разовых пробах максимальная концентрация азота аммонийного зарегистрирована в створе с. Славино – 2,9 ПДК, азота нитритного в створах с. Славино и п.г.т. Крапивинский - 4,6 / 4,7 ПДК соответственно.

Среднегодовые концентрации легкоокисляемых органических веществ по показателю БПК₅ превысили ПДК в створах ниже г. Новокузнецк (с. Славино), п.г.т. Крапивинский и с. Поломошное в пределах 1,1 – 1,5 раза.

Среднегодовые концентрации по показателю ХПК в Томи не превысили своих ПДК.

В разовых пробах максимальная концентрация органических соединений по показателю ХПК и БПК₅ отмечалась в створе ниже г. Новокузнецк (с. Славино) – 1,6 / 4,0 ПДК соответственно.

Среднегодовые концентрации железа общего на всем контролируемом участке р. Томи составили 1,2 – 4,2 ПДК. Как среднегодовая – 4,2 ПДК, так и самая высокая концентрация

железа общего в разовых пробах – 16,6 ПДК, отмечалась в створе п.г.т. Крапивинский.

Среднегодовые концентрации марганца не превысили ПДК. В разовых пробах максимальная концентрация марганца зарегистрирована в створе с. Поломошное – 5 ПДК.

Среднегодовые концентрации меди превысили ПДК в створах: выше г. Междуреченск, выше/ниже г. Новокузнецк, п.г.т. Крапивинский в пределах от 1 до 2,3 ПДК. В разовых пробах максимальная концентрация меди зарегистрирована в створе ниже г. Новокузнецк (с. Славино) – 12 ПДК.

В реке Томи в течение зимы зарегистрировано 2 случая теплового загрязнения воды +4оС (01.02) и +7,0оС (14.02). Источник загрязнения – Томь-Усинская ГРЭС.

В течение года проводилось биотестирование проб воды реки Томи, отобранных в двух створах г. Кемерово (д. Металлплощадка, д. Подъяково). В течение года исследовалось 22 пробы воды, острой токсичности не выявлено.

Качество воды в реке Томи по обобщенному показателю УКИЗВ (удельный комбинаторный индекс загрязненности воды) по сравнению с 2010 годом ухудшилось в створе ниже города Новокузнецка (с. Славино). Так если в 2010 году вода характеризовалась как «загрязненная» (УКИЗВ = 2,19), то в 2011 году – «очень загрязненная» (УКИЗВ = 3,63).

Улучшилось качество воды в створах контроля:

п. Лужба (УКИЗВ = 1,17), вода «слабо загрязненная» (в 2010 г. УКИЗВ = 2,24, вода «загрязненная»);

- ниже г. Междуреченск (УКИЗВ = 1,95), вода «слабо загрязненная» (в 2010 г. УКИЗВ = 2,24, вода «загрязненная»);

- в черте г. Новокузнецка (УКИЗВ = 1,85), вода «слабо загрязненная» (в 2010 г. УКИЗВ = 2,59, вода «загрязненная»);

- с. Поломошное (УКИЗВ = 2,49), вода «загрязненная» (в 2010 г. УКИЗВ = 3,02, вода «очень загрязненная»).

В остальных створах контроля на Томи качество воды сохраняется на уровне 2010 года.

Так в створах выше г. Междуреченск и Новокузнецк вода «загрязненная», УКИЗВ = 2,17 и 2,55 соответственно.

В створе п.г.т. Крапивинский вода сохраняется «очень загрязненная», УКИЗВ = 3,35; в районе г. Кемерово (п.

Металлплощадка, д. Верхотомка, д. Подьяково) вода сохраняется как «слабо загрязненная», УКИЗВ = 1,42/1,63/1,63 соответственно.

В общем, наиболее загрязненным в 2011 году на контролируемом участке Томи сохраняется створ ниже г. Новокузнецка (с. Славино).

Кислородный режим реки в течение всего года был удовлетворительный.

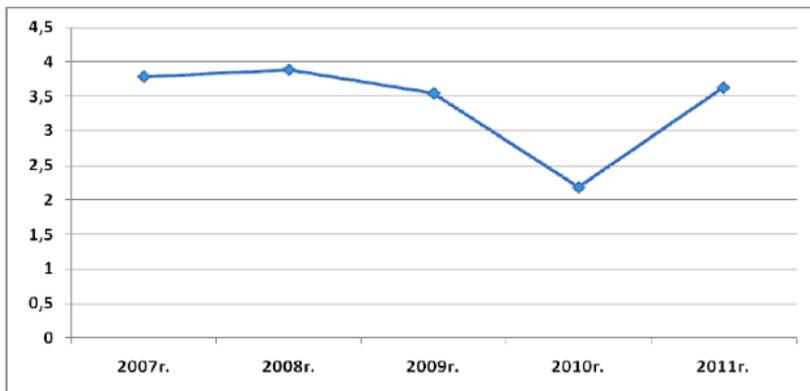


Рис. 5 Изменение за 5 лет значений УКИЗВ в р. Томь, ниже г.Новокузнецк

Значительное влияние на качество воды Томи оказывают ее притоки. В 2011 году наиболее загрязненным притокам Томи является река Аба.

В реке Абе в разовых пробах было зарегистрировано 4 случая ЭВЗ нефтепродуктами: 25 июля ниже выпуска №1 ОАО «ЕВРАЗ-ЗСМК» - 220,4 ПДК, 0,5 км от устья, водпост – 125,6 ПДК; 26 июля 0,5 км от устья, водпост – 246 ПДК; 27 июля 0,5 км от устья, водпост – 175,2 ПДК. Источник загрязнения – ОАО «ЕВРАЗ-ЗСМК».

Кроме этого, в р. Абе в течение зимы было зарегистрировано 3 случая теплового загрязнения воды: +40С (13.01), +50С (02.02), +50С (01.03). Источник загрязнения – ОАО «НКМК».

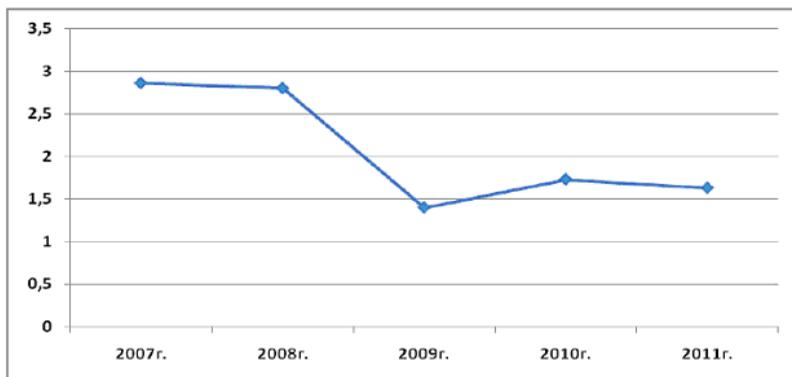


Рис. 6 – Изменение за 5 лет значений УКИЗВ в р. Томь, ниже г. Кемерово

В р. Абе среднегодовые концентрации в створах ниже города Прокопьевска и в устье реки соответственно составили: нефтепродуктов – 1,2 /3,6 ПДК; азота нитритного – 4,3/3 ПДК; органических соединений по показателю БПК₅ – 1,4/1,2 ПДК, по показателю ХПК – 1/1,2 ПДК; меди – 1,6/2,9 ПДК; концентрация фенолов достигла ПДК. Среднегодовая концентрация марганца в устье реки превысила ПДК в 1,8 раза.

Максимальная концентрация азота нитритного в разовых пробах составила 9,5 ПДК в створе ниже г. Прокопьевск.

Река Аба, как и в прошлом году загрязнена взвешенными веществами, среднегодовые концентрации которых составили ниже г. Прокопьевск / устье – 263,0 мг/л / 134,0 мг/л соответственно.

Максимальные концентрации взвешенных веществ в разовых пробах в створах ниже г.Прокопьевск/устье достигали – 931,0 мг/л / 405,0 мг/л.

Качество воды в реке Аба по обобщенному показателю УКИЗВ по сравнению с 2010 г. не изменилось. В 2010 году вода характеризовалась как «грязная» (УКИЗВ=4,09/3,61), в 2011 году вода по-прежнему характеризуется как «грязная» (УКИЗВ=3,81/4,71).

Значительный вклад в загрязнение р. Томи вносит и р. Ускат, где превышают ПДК среднегодовые концентрации:

нефтепродуктов в 2,6 раза; азота нитритного – в 2,3 раза; органических соединений по показателям БПК5 и ХПК в 1,2/1,6 раза соответственно; азота аммонийного в 1,2 раза; меди и железа общего – в 1,1 раза.

В разовых пробах превышала ПДК максимальная концентрация: нефтепродуктов в 11,2 раза; меди – в 6 раз; азота аммонийного – в 4,1 раза; азота нитритного, фенолов, органических соединений и железа общего – в 2-3 раза.

По сравнению с прошлым годом качество воды в реке Ускат улучшилось. Так, если в 2010 году вода характеризовалась, как «очень грязная» (УКИЗВ= 6,09), то в 2011 году характеризуется, как «очень загрязненная» (УКИЗВ=3,87).

Качество воды в реке Усе остается без изменений по сравнению с прошлым годом.

В контрольных створах реки Усы выше/ниже г. Междуреченск превысили ПДК среднегодовые концентрации: нефтепродуктов – в 1/1,8 раза; меди – в 2,3/1,1 раза. Концентрации фенолов достигли ПДК.

По показателю УКИЗВ качество воды в створе ниже г. Междуреченск характеризуется как «слабо загрязненная» (УКИЗВ=1,76), выше г. Междуреченск – «загрязненная» (УКИЗВ = 2,36).

В контролируемых створах реки Кондомы среднегодовые концентрации составили: нефтепродуктов – от 1 до 2 ПДК, кроме створа г. Таштагол; железа общего – от 3,2 до 4 ПДК; фенолов – от 1 до 2 ПДК; меди – от 1 до 1,9 ПДК, кроме створа ниже г. Осинники; марганца – 2 ПДК в створе ниже г. Осинники

В разовых пробах максимальные концентрации составили: фенолов от 2 до 5 ПДК; марганца – 13 ПДК в створе ниже г. Осинники; железа общего от 10,4 до 13,8 ПДК; меди – 13 ПДК в створе г. Таштагол; нефтепродуктов от 1,2 до 5,6 ПДК; органических и азотсодержащих соединений – от 1,3 до 2,1 ПДК.

Максимальные концентрации взвешенных веществ наблюдались в створах: выше /ниже г. Осинники и составили 215,0 мг/л/182,0 мг/л соответственно; г. Новокузнецк – 148,0 мг/л.

Качество воды в Кондоме по показателю УКИЗВ по сравнению с прошлым годом:

- ухудшилось в створе г. Таштагол (в 2010 г. УКИЗВ = 1,91, вода «слабо загрязненная», в 2011 г. УКИЗВ = 2,71, вода «загрязненная»);

- улучшилось в створе г. Новокузнецк (в 2010 г. УКИЗВ = 3,23, вода «очень загрязненная», в 2011 г. УКИЗВ = 2,92, вода «загрязненная»).

В створах выше/ниже г. Осинники осталось на уровне 2010 года (УКИЗВ = 3,26/3,02, вода «очень загрязненная»).

В притоках Томи (Мундыбаш, Мрас-Су, Средняя Терсь) превысили допустимые значения среднегодовые концентрации: нефтепродуктов – в 1 – 2,2 раза; железа общего – в 1 – 3 раза; фенолов в 1 – 2 раза.

В разовых пробах все максимальные концентрации загрязняющих веществ зарегистрированы в Мундыбаше: нефтепродуктов – 10,6 ПДК; фенолов – 4 ПДК; цинка – 3,2 ПДК; взвешенных веществ – 113,0 мг/л.

По обобщенному показателю качество воды в реках Мрас-Су и Мундыбаш сохраняется на уровне 2010 года и характеризуется, как «загрязненная»/ «очень загрязненная» соответственно (УКИЗВ = 2,18 и 3,60 соответственно).

Качество воды в реке Средняя Терсь улучшилось и характеризуется, как «слабо загрязненная», УКИЗВ = 1,47 (в 2010 г. УКИЗВ = 2,28, вода «загрязненная»).

В реке Искитимке превысили ПДК среднегодовые концентрации марганца в 6,9 раза; органических соединений, нефтепродуктов, железа общего и азота нитритного – в 1,1 – 1,8 раза.

В разовых пробах максимальная концентрация марганца составила 23,1 ПДК; железа общего – 5,2 ПДК.

Качество воды в Искитимке сохраняется на уровне прошлого года. Как и в 2010 году вода характеризуется, как «очень загрязненная» (УКИЗВ = 2,83).

Кислородный режим притоков Томи сохранялся удовлетворительный в течение всего года.

Беловское водохранилище, река Иня и ее притоки (Большой Бачат, Малый Бачат, Касьма). В Беловском

водохранилище превысили ПДК среднегодовые концентрации: нефтепродуктов в 1,2 – 1,4 раза; органических веществ по показателям ХПК и БПК₅ в 1,3 – 1,7 раза; марганца – в 1 – 1,2 раза. Кроме этого, в черте с. Поморцево превысила ПДК в 1,7 раза среднегодовая концентрация железа общего, а среднегодовая концентрация фенолов достигла ПДК.

По сравнению с прошлым годом качество воды в верхнем бьефе Беловского водохранилища ухудшилось, УКИЗВ = 3,10, вода «очень загрязненная» (в 2010 году УКИЗВ = 2,88, вода «загрязненная»). Качество воды в нижнем бьефе не изменилось – вода «загрязненная», УКЗИВ = 2,18.

В реке Ине (выше г. Ленинск-Кузнецкий) в разовых пробах воды было зарегистрировано высокое загрязнение цинком: 1 марта – 13,2 ПДК. Источник загрязнения – ЗАО «Салаирский химический комбинат».

Среднегодовые концентрации загрязняющих веществ в реке Ине составили: нефтепродуктов - 1,2-1,4 ПДК; азота нитритного - 1,2-1,3 ПДК; органических соединений по показателям БПК₅ и ХПК, – 1,6 - 2 ПДК; фенолов 1-2 ПДК. Среднегодовые концентрации металлов превысили ПДК: железа общего в 2,5/2,2 раза; марганца в 3,1/2 раза; цинка в 2,2/1,2 раза (соответственно выше/ниже г. Ленинск-Кузнецкий).

Качество воды в реке Иня по сравнению с прошлым годом остается без изменений. По показателю УКИЗВ качество воды в створе ниже г. Ленинск-Кузнецкий характеризуется как «очень загрязненная» (УКИЗВ = 3,99), выше г. Ленинск-Кузнецкий – «грязная» (УКИЗВ = 4,16). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят соединения металлов, органических веществ и фенолов.

В реке Малый Бачат в разовых пробах в течение года было зарегистрировано: 2 случая экстремально высокого загрязнения и 2 случая высокого загрязнения реки цинком; 2 случая экстремально высокого загрязнения и 1 случай высокого загрязнения реки марганцем. Источник загрязнения - ЗАО «Салаирский химкомбинат».

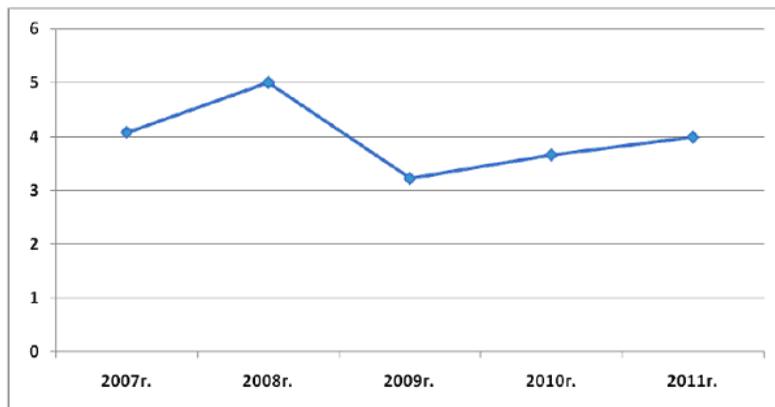


Рис. 7 – Изменение за 5 лет значений УКИЗВ в р. Инья, ниже г. Ленинск-Кузнецкий

Среднегодовые концентрации цинка в реке Малый Бачат достигли - 19,7/15,7 ПДК, марганца – 17,4/10 ПДК соответственно выше/ниже города Гурьевска.

В разовых пробах максимальные концентрации цинка и марганца зарегистрированы в створе выше города – 87,5 ПДК и 60,9 ПДК соответственно.

Среднегодовые концентрации других загрязняющих веществ выше/ниже г. Гурьевска составили: железа общего – 2,1/2,9 ПДК; меди – 1,1/1,1 ПДК; нефтепродуктов – 1,4/1,2 ПДК; органических соединений по показателю ХПК – 1,2/1,8 ПДК; органических соединений по показателю БПК5 – 1,4/1,6 ПДК. Превысили ПДК в створе ниже города среднегодовые концентрации: азота нитритного в 2,7 раза, фенолов в 2 раза. Среднегодовая концентрация азота аммонийного достигла ПДК.

По показателю УКИЗВ класс качества воды в створах выше/ниже г. Гурьевска сохраняется прежним - вода «грязная», УКИЗВ=4,82/5,58 соответственно. Наибольшую долю в общую оценку качества воды вносят соединения цинка и марганца.

В реке . Бачат (выше г. Белово) в разовой пробе воды было зарегистрировано высокое загрязнение цинком: 1 марта – 28,2 ПДК. Источник загрязнения – ЗАО «Салаирский химический комбинат».

Среднегодовые концентрации загрязняющих веществ в Большом Бачате выше/ниже г. Белово составили: цинка – 4,3/2 ПДК; марганца – 2,8/3,5 ПДК; железа общего - 3,7/2,8 ПДК; нефтепродуктов – 1,8/1,6 ПДК; органических соединений по показателю БПК₅ - 1,6/1,7 ПДК; органических соединений по показателю ХПК - 1,6/2 ПДК; фенолов – 1/2 ПДК. Кроме этого, в створе ниже г. Белово превысила ПДК среднегодовая концентрация азота нитритного - в 1,7 раза.

Наибольшую долю в общую оценку загрязненности воды вносят нефтепродукты, марганец и железо общее. По сравнению с прошлым годом качество воды в реке Б. Бачат в створе выше г. Белово ухудшилось, УКИЗВ = 4,37, вода «грязная» (в 2010 году УКИЗВ = 3,92, вода «очень загрязненная»). Качество воды в створе ниже г. Белово улучшилось – вода «грязная», УКЗИВ=4,73.

Река Касьма наименее загрязненный приток Ини. В Касьме превысили свои ПДК среднегодовые концентрации следующих загрязняющих веществ: железа общего в 3,7 раза; марганца в 3 раза; органических соединений по показателям ХПК и БПК₅ в 1,6 и 1,5 раза соответственно. Среднегодовая концентрация нефтепродуктов достигла ПДК.

По обобщенному показателю качество воды в реке, по сравнению с 2010 годом, не изменилось. УКИЗВ = 2,99, вода классифицируется как «загрязненная». Кислородный режим Беловского водохранилища, Ини и ее притоков характеризуется как удовлетворительный.

Реки севера области: Кия, Яя, Тяжин, Барзас, Алчедат. В 2011 году в реке Яя в разовой пробе воды зарегистрирована высокая концентрация азота нитритного – 12 ПДК (01.12.11г.). Источник загрязнения не установлен.

Все реки севера области загрязнены железом общим, нефтепродуктами, органическими соединениями.

Среднегодовые концентрации железа общего в реках бассейна Чулыма были в пределах от 1,4 до 4,5 ПДК; нефтепродуктов - от 1 до 2,2 ПДК; органических соединений по показателю БПК₅ – от 0,9 до 1,5 ПДК.

В реках Кия (ниже г. Мариинск), Яя и Барзас превысили ПДК среднегодовые концентрации азота нитритного в 1,4 - 2,4

раза. Среднегодовые концентрации органических соединений по показателю ХПК превысили ПДК в 1,1 – 1,4 раза в Яе, Тяжине и Барзасе. Достигли ПДК среднегодовые концентрации: марганца - в реках Кия (выше г. Мариинск) и Тяжин; фенолов – в Барзасе.

Качество воды в реках Яя и Алчедат по сравнению с предыдущим годом улучшилось. По обобщенному показателю УКИЗВ вода в реках Яя и Алчедат классифицируется, как «загрязненная», где значения УКИЗВ составили 2,70 и 2,21 соответственно (в 2010г. УКИЗВ = 3,18/3,31 соответственно, вода «очень загрязненная»).

Вода в реке Барзасе по-прежнему сохраняется «очень загрязненная», УКИЗВ = 3,27 (в 2010г. УКИЗВ = 3,41).

Из всех рек севера области наименее загрязненной остается река Кия в створе п. Макаракский, где УКИЗВ=1,05, вода «слабо загрязненная».

Кислородный режим всех рек севера области в течение года был удовлетворительным.

"Кемеровский центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды" фиксирует загрязнение водных бассейнов предприятиями области и взыскивает ущерб причиненный водоемам (таблица).

Таблица

Сведения о результатах проведения федерального государственного надзора за использованием и охраной водных объектов

№ п/п	Показатели	Ед. измер.	2010 год	2011 год
1	Проведено проверок, всего	шт.	73	97
	в том числе:			
	плановых	шт.	41	33
	внеплановых	шт.	32	64
2	Выявлено нарушений		128	113
3	Устранено нарушений		44	24

Продолжение таблицы

4	Выдано предписаний		50	77
5	Выполнено предписаний		37	24
6	Наложено штрафов, всего	тыс. руб.	1449,6	2785
7	Взыскано штрафов	тыс. руб.	227,7	2010
8	Ущерб, предъявленный к взысканию в судебном порядке	шт./ тыс. руб.	3/80887,7	30/101393,1
9	Взыскано ущерба	шт./ тыс. руб.	11/20753,8	6/25173,346

ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ НА СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДОЕМОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Г.В.Сакаш, д.т.н., профессор
Сибирский федеральный университет, г.Красноярск

Охрана окружающей среды в настоящее время является важнейшей проблемой человечества. Загрязнение природы приобретает все более острый характер. Особенно тревожное состояние наблюдается в индустриальных странах и обусловлено это прежде всего антропогенными факторами.

Одним из основных источников загрязнения водоемов является теплоэнергетика.

По данным Минэнерго России доля теплоэнергетики в общем объеме используемой воды промышленностью страны составляет 70 %, из которых 90% сбрасывается в поверхностные водоемы, в том числе, 4 % загрязненных стоков.

Особенностью водопользования в Красноярском крае является использование большого по сравнению с другими регионами объема природных вод на нужды теплоэнергетики. Доля годового водопотребления предприятиями этой отрасли в

2010 г. достигла 1766,9 млн.м³. Количество «свежей» воды, использованной на нужды энергетики из природных поверхностных водоемов (ППВ) в 2010 году в Красноярском крае составило 1766,9 млн. м³. Общий объем сточных вод (СВ), сброшенных в природные водоемы после использования на тепловых электрических станциях (ТЭС) достигает 1676,3 млн. м³/год (около 95 % от забранной воды). При этом 253,1 млн. м³/год СВ относятся к категории загрязненных и недостаточно очищенных. Вместе с СВ в ППВ сбрасывается большое количество вредных веществ(ВВ) в виде нефтепродуктов, хлоридов, сульфатов, солей тяжелых металлов, взвешенных и т.п.

Общий экологический ущерб рекам Енисей, Кан, Чулым от сброса в них промышленных СВ ТЭС Красноярского края составляет около 298 млн. руб.в год.

Ухудшающее экологическое состояние ППВ региона в последние годы зависит, в том числе, от увеличивающихся сбросов ВВ от объектов тепло- энергетики.

Аргументами для такого заключения являются: 1) масштаб сброса СВ ТЭС в ППВ региона; 2) существование в последнее десятилетие одновременно двух противоположных тенденций — снижение сброса в целом от предприятий региона и увеличение сбросов промышленных СВ ТЭС; 3) близость выпусков промышленных СВ ТЭС к наиболее загрязненным участкам рек; 4) перечень загрязнений, концентрация которых растет в последнее время, характерен для промышленных СВ ТЭС.

Анализ тенденции изменения масштабов сбросов производственных стоков (ПС) ТЭС в Красноярском крае за период 2000-2010 г.г. показал, что прослеживается их значительный рост. Растет как общий сброс стоков, так и сброс загрязненных и недостаточно очищенных вод. В связи с увеличением отпуска выработанной на ТЭС электроэнергии в 2010 году по сравнению с 2000 годом рост общего водоотведения составил 12%, в т. ч. загрязненных (без очистки) на 15% и недостаточно очищенных на 11 %.В 2010 году по сравнению с 2000 годом общий сброс стоков и сброс

загрязненных и недостаточно очищенных стоков увеличился соответственно на 70 и 45,6 % .

Основными источниками образования промышленных сточных вод на ТЭЦ турбинный цех; котельный цех; цех топливоподачи (ЦТП); цех химводоочистки (ХВО); мазутное хозяйство; пиковая котельная; энерготехнологическая установка по переработке бурого угля в синтетический полукокс (ЭТХ-175); стационарная компрессорная станция; компрессорная станция ЭТХ-175; гараж; золоотвал; дождевые (талые) воды с территории ТЭЦ.

Наибольший расход СВ имеет место в турбинном цехе после охлаждения конденсаторов пара.

Установлено, что воды от охлаждения маслоохладителей турбин и оборудования котельного цеха загрязнены нефтепродуктами.

Их дальнейшее последовательное использование на ТЭС возможно после дополнительной очистки.

Расходы этих СВ и концентрация в них нефтепродуктов приведены в табл.1.

Расходы СВ от турбинного и котельного цехов в течение суток меняются незначительно , но достигают максимального значения зимой, когда в работе почти все оборудование этих цехов.

Состав микрокомпонентов, категории лимитирующих показателей вредности и классы опасности веществ в начале пруда-накопителя (практически от турбинного цеха) и в его конце приведено в табл. 2.

Состав микрокомпонентов в СВ котельного цеха по двум выпускам приведен в табл.3.

Для удаления золы от сжигания бурых углей в котельном цехе применяется гидротранспорт ее в золоотвал ТЭС.

В системе гидрозолоудаления на ТЭЦ-2 принята оборотная схема использования воды. Но ее водный баланс, как и на других станциях Красноярского края, нарушен из-за зарастания трубопроводов осветленной воды из золоотвала и струенаправляющих форсунок минеральными отложениями.

Таблица 1

Расходы охлаждающей воды и концентрация нефтепродуктов в СВ котельного и турбинного цехов Красноярской ТЭЦ-2

Места отбора проб и измерения расходов СВ	Расход СВ, м ³ /ч	Концентрация нефтепродуктов, мг/л				
		1988г.	2000г.	2004г	2007г.	2010г.
1	2	3	4	5	6	7
Котельный цех						
Выпуск из котельного цеха(от охлаждения механизмов котлоагрегатов и вода от расширителей непрерывной продувки котлоагрегатов)	<u>271</u> 230-319	<u>1,15</u> 0,36-1,95	—	—	—	—
Турбинный цех						
Вода после охлаждения вспомогательного оборудования (подшипники)	<u>57,5</u> 49-66	<u>3,36</u> 0,36-8,1	—	—	—	—
Вода после маслоохладителей турбогенераторов:	3200					
№1		-	<u>0,11</u> 0,03-0,15	<u>0,08</u> 0,0-0,15	<u>0,07</u> 0,0-0,09	-
№2		1,78	<u>0,11</u> 0,03-0,16	<u>0,08</u> 0,04-0,16	<u>0,07</u> 0,0-0,09	-

Продолжение таблицы 1

№3		4,63	<u>0,11</u> 0,04-0,13	<u>0,08</u> 0,05-0,14	<u>0,07</u> 0,05-0,1	-
№4		6,4	<u>0,1</u> 0,04-0,14	<u>0,09</u> 0,05-0,12	-	-
Вода после охлаждения конденсаторов турбин	11531	—	—	—	—	0,13
Вода на водозаборе из реки Енисей	-	-	<u>0,09</u> 0,0-0,34	<u>0,07</u> 0,0-0,14	<u>0,06</u> 0,0-0,1	<u>0,049</u> 0,03-0,07

Таблица 2

**Состав микроэлементов в СВ, поступающей в
пруд-накопитель и отводимой из него**

Наименование элементов	Концентрация, мкг/л		ЛПВ ВВ	Класс опасности ВВ	ПДК ВВ, мкг/л
	в СВ, поступающих в пруд	в СВ, отводимых из пруда			
<i>Pb</i>	4,74	5,03	Токс.	2	6,00
<i>Cu</i>	9,48	16,77	Токс.	3	1,00
<i>Zn</i>	Н.о.	50,31	Токс.	3	10,00
<i>Co</i>	0,47	0,50	Токс.	3	10,00
<i>V</i>	2,37	1,68	Токс.	3	1,00
<i>Cr</i>	11,85	10,06	Токс.	3	20,00 для Cr ⁶⁺ и 70,00 для Cr ³⁺
<i>Ni</i>	23,70	13,54	Токс.	3	10,00
<i>Ti</i>	47,40	27,08	Токс.	3	10,00
<i>Mn</i>	23,70	16,77	Токс.	4	10,00
<i>Ga</i>	0,35	0,33	Токс.	4	10,00
<i>Mo</i>	0,59	0,83	Токс.	2	1,00
<i>Ba</i>	59,25	83,85	Токс.	4	740,00
<i>Be</i>	1,10	1,10	Токс.	2	0,30
<i>Sr</i>	177,75	135,40	Токс.	3	400,00
<i>Zr</i>	2,37	3,30	Токс.	Не устан.	70,00
<i>B</i>	118,50	167,70	Токс.	4	10000
<i>P</i>	71,10	Не устан.	Токс.	4	100,00

Это характерная особенность всех ТЭС, работающих на Канско-Ачинских бурых углях с высоким содержанием свободного оксида кальция, что вынуждает эксплуатационников добавлять для смыва золы свежую воду.

Таблица 3

**Состав микроэлементов в СВ котельного цеха
по выпускам №1и №2.**

Наименование элементов	Концентрация, мкг/л		ЛПВ ВВ	Класс опасности ВВ	ПДК ВВ, мкг/л
	Выпуск №1	Выпуск №2			
<i>Pb</i>	5,73	6,78	Токс.	2	6,00
<i>Cu</i>	143,25	2,06	Токс.	3	1,00
<i>Zn</i>	19,10	13,56	Токс.	3	10,00
<i>Co</i>	0,57	Н.о	Токс.	3	10,00
<i>V</i>	1,91	0,68	Токс.	3	1,00
<i>Cr</i>	1,91	0,65	Токс.	3	20,00 для Cr ⁶⁺ и 70,00 для Cr ³⁺
<i>Ni</i>	9,55	0,68	Токс.	3	10,00
<i>Ti</i>	47,75	20,34	Токс.	3	10,00
<i>Mn</i>	19,10	13,56	Токс.	4	10,00
<i>Ga</i>	0,29	Н.о	Токс.	4	10,00
<i>Mo</i>	0,57	0,54	Токс.	2	1,00
<i>Ba</i>	28,65	13,56	Токс.	4	740,00
<i>Be</i>	0,10	0,06	Токс.	2	0,30
<i>Sr</i>	191,00	101,70	Токс.	3	400,00
<i>Zr</i>	2,90	2,06	Токс.	Не установлен.	70,00
<i>B</i>	38,20	30,72	Токс.	4	10000,00
<i>P</i>	38,20	Не установлен.	Токс.	4	100,00

Кроме этого в золоотвал ТЭЦ-2 сбрасываются СВ от гидроборки и аспирационных установок ЦТП, от регенерации,

промывки и взрыхления ионообменных фильтров из цеха ХВО. Возможен вариант дополнительного сброса в золоотвал нефтесодержащих СВ от пиковой котельной и избыточного шлама от осветлителей с взвешенным осадком из цеха ХВО.

Эти добавки приводят к переполнению системы гидрозолоудаление (ГЗУ) и сброса избытка зольные воды (ЗВ) из нее с высоким рН (около 12,0-12,5) в реку Енисей. Концентрация нефтепродуктов в ЗВ не превышает 0,15 мг/дм³. По литературным данным концентрация гидроокиси кальция в этих СВ может достигать 4 мг/дм³.

Взвешенных веществ в СВ после отстаивания в пруде системы ГЗУ содержится- 10-15 мг/дм³, но при разбавлении водой с рН ниже 12,0 наблюдается образование кристаллов карбоната кальция, часть которого выпадает в осадок. Другая часть карбоната кальция находится во взвешенном состоянии, вызывая визуально помутнение СВ.

Микрокомпонентный состав зольной воды приведен в табл. 4.

В цехе топливо подачи образуются СВ с высокой концентрацией угольной крошки. Уголь в сточной воде представлен в виде полидисперсной взвеси с концентрацией 18-20 г/дм³.

Цех химводоочистки является источником образования регенерационных, промывочных СВ и избыточного шлама от осветлителей с взвешенным осадком.

Регенерационные СВ, образующиеся после регенерации ионообменных фильтров имеют повышенное солесодержание (сульфаты и хлориды кальция, магния, натрия и другие). Средний расход СВ равен 0,01 м³/ч, а режим сброса неравномерный.

Регенерационные СВ и избыточный шлам сбрасываются в пруд системы ГЗУ, а промывочные СВ механических фильтров направляют в пруд-отстойник и далее сбрасывают в реку Енисей.

Состав микроэлементов в избыточном шламе осветлителей с взвешенным осадком ВТИ-350 приведен в табл.5.

Таблица 4

**Состав микроэлементов в сточной воде
из золоотвала системы ГЗУ**

Наименование элементов	Концентрация, мкг/л	ЛПВ ВВ	Класс опасности ВВ	ПДК ВВ, мкг/л
<i>Pb</i>	Н.о	Токс.	2	6,00
<i>Cu</i>	15,65	Токс.	3	1,00
<i>Zn</i>	Н.о	Токс.	3	10,00
<i>Co</i>	Н.о	Токс.	3	10,00
<i>V</i>	31,30	Токс.	3	1,00
<i>Cr</i>	313,00	Токс.	3	20,00 для Cr ⁶⁺ и 70,00 для Cr ³⁺
<i>Ni</i>	62,60	Токс.	3	10,00
<i>Ti</i>	939,00	Токс.	3	10,00
<i>Mn</i>	93,90	Токс.	4	10,00
<i>Ga</i>	9,39	Токс.	4	10,00
<i>Mo</i>	18,78	Токс.	2	1,00
<i>Ba</i>	15650,00	Токс.	4	740,00
<i>Be</i>	3,13	Токс.	2	0,30
<i>Sr</i>	31300,00	Токс.	3	400,00
<i>Zr</i>	93,90	Токс.	Не установ.	70,00
<i>B</i>	Н.о	Токс.	4	10000,00
<i>P</i>	Н.о	Токс.	4	100,00

Мазутное хозяйство станции представлено мазутоприемной эстакадой, мазутной насосной станцией, баками для мазута. СВ мазутного хозяйства складываются из воды, охлаждающей насосное оборудование, ливневых и талых вод с территории мазутного хозяйства.

Мазутная насосная станция оборудована нефтеловушкой. После нее СВ незначительно загрязнены взвешенными веществами (до 20мг/дм³). Концентрация нефтепродуктов в этих СВ находится в пределах 0,3-5,0 мг/л. Средний расход СВ от

охлаждения подшипников мазутных насосов равен 18 м³/ч и вода после нефтеловушки сбрасывается в промливневую канализацию, далее в пруд-отстойник, далее — после смешения с нагретой водой от охлаждения конденсаторов турбин- в протоку Абаканскую реки Енисей.

Таблица 5

Состав микроэлементов в избыточном шламе осветлителей с взвешенным осадком ВТИ-350

Наименование элементов	Концентрация, мкг/л	ЛПВ ВВ	Класс опасности ВВ	ПДК ВВ, мкг/л
<i>Pb</i>	7,53	Токс	2	6,00
<i>Cu</i>	15,77	Токс	3	1,00
<i>Zn</i>	12,05	Токс	3	10,00
<i>Co</i>	0,58	Токс	3	10,00
<i>V</i>	1,85	Токс	3	1,00
<i>Cr</i>	10,52	Токс	3	20,00 для Cr ⁶⁺ и 70,00 для Cr ³⁺
<i>Ni</i>	19,35	Токс	3	10,00
<i>Ti</i>	38,71	Токс	3	10,00
<i>Mn</i>	29,17	Токс	4	10,00
<i>Ga</i>	0,32	Токс	4	10,00
<i>Mo</i>	0,79	Токс	2	1,00
<i>Ba</i>	88,93	Токс	4	740,0
<i>Be</i>	0,98	Токс	2	0,30
<i>Sr</i>	151,01	Токс	3	400,0
<i>Zr</i>	3,56	Токс	Не установ.	70,00
<i>B</i>	92,95	Токс	4	10000
<i>P</i>	29,01	Токс	4	100,0

Выделенные из этих СВ нефтепродукты из нефтеловушки с расходом 2м³/сут и концентрацией нефтепродуктов до 120

мг/дм³ поступают в приемный резервуар станционных очистных сооружений замазученных и замаслянных СВ.

Пиковая котельная, работающая на мазуте и кратковременно (в самые морозные дни) имеет три выпуска. По одному из них сбрасываются СВ от охлаждения оборудования со средним расходом около 20 м³/ч.

Концентрация нефтепродуктов в СВ достигает 20,5 мг/дм³, взвешенных веществ в пределах 5-120 мг/дм³.

Эти стоки поступают в приемный резервуар станционных очистных сооружений.

По второму выпуску сбрасываются СВ от гидрооборки части помещений котельной. Периодический сброс их в размере 10 м³/сут осуществляется в пруд-отстойник и далее в протоку Абаканскую реки Енисей. По третьему выпуску в багерную насосную станцию и далее в золоотвал ТЭЦ-2 сбрасываются СВ с высокой концентрацией нефтепродуктов (до 75 мг/дм³) в размере 0,1 м³/ч и, периодически, СВ от гидрооборки наиболее загрязненной части помещений котельной и от промывки ее оборудования в размере 20 м³/сут.

СВ от охлаждения оборудования ЭТХ-175 загрязнены нефтепродуктами (0,6-4,3 мг/дм³) и взвешенными веществами (до 490 мг/дм³). Расход этих СВ в настоящее время равномерный в течение суток и равен 10 м³/ч. Отводятся они через пруд-отстойник в протоку Абаканская реки Енисей.

На компрессорной станции, обслуживающей ЭТХ-75, после охлаждения компрессоров образуется около 30 м³/ч СВ, загрязненных нефтепродуктами. Нефтеловушка позволяет снизить их количество до 0,5-3,5 мг/л. После нефтеловушки СВ сбрасываются в циркуляционный трубопровод, отводящий воду после охлаждения конденсаторов турбин и далее в протоку Абаканскую реки Енисей. Наиболее загрязненная нефтепродуктами СВ из нефтеловушки с расходом 1,5 м³/сут и концентрацией около 75 мг/л подается в приемный резервуар очистных сооружений.

На общестанционной компрессорной станции от охлаждения компрессоров образуется около 10 м³/ч СВ с содержанием нефтепродуктов 1,5- 2,5 мг/дм³. Эти СВ

равномерно в течение суток отводятся в пруд-отстойник и далее в Абаканскую протоку реки Енисей.

Дождевые (талые) СВ с территории станции через дождеприемники поступают по проливневой канализации в пруд-накопитель (за исключением дождевых вод с крыши котельного цеха, которые подаются в пруд системы ГЗУ). После отстаивания в пруде эти СВ отводятся в протоку Абаканскую реки Енисей. Качество СВ, поступающих в пруд-накопитель и отводимых из него после отстаивания в протоку Абаканскую, приведено в табл. 6 и отличается высоким содержанием в них взвешенных веществ и нефтепродуктов.

Микроэлементный состав СВ в пруде приведен в табл. 2. Режим поступления в пруд-накопитель очень неравномерен как в течение года (отсутствует- зимой), так и в течение суток.

Таблица 6

**Качество СВ, поступающих и отводимых
из пруда-накопителя**

Наименование ингредиентов	Единица измерения	На входе в пруд	На выпуске из пруда
Взвешенные вещества	мг/л	27,6-186,9	25,1-47,9
Нефтепродукты	мг/л	3,1-28,5	1,3-6,1
рН	-	7,0-10,00	7,1-8,0

Часть дождевых СВ с южной территории станции сбрасывается по нагорной канаве в протоку Абаканскую реки Енисей без предварительного отстаивания в пруде-накопителе.

Эти СВ отличаются повышенным содержанием взвешенных веществ (до 250 мг/дм³) Режимы их образования и сброса совпадают, очень неравномерны и отсутствуют в зимний период.

Динамика состояния качества воды в реках Красноярского края в последние годы в створах хоз-питьевого водопользования населения и ее связь с валовыми сбросами загрязняющих веществ от объектов теплоэнергетики показана на рис.1.

Как видно из приведенных данных на рис.1, имеет место тенденция устойчивого ухудшения качества воды в реках по таким гигиеническим показателям, как санитарно-химические, уровень которых в регионе и так выше, чем в Российской Федерации.

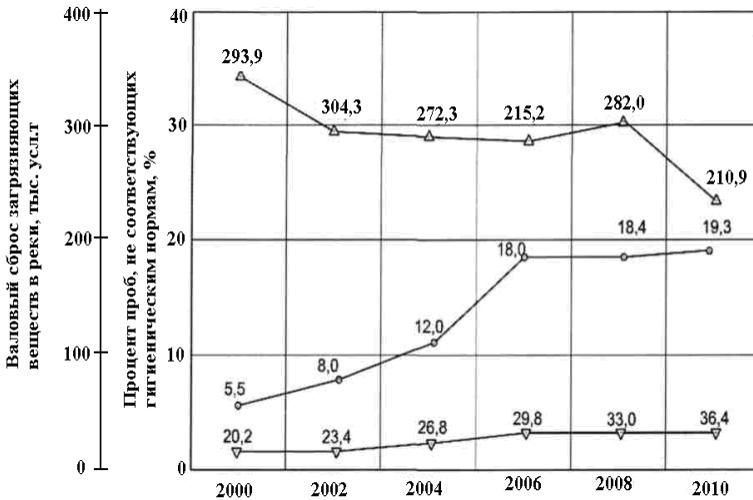


Рис. 1. Динамика состояния воды в реках Красноярского края в створах хоз-питьевого пользования населения и её связь с валовыми сбросами загрязняющих веществ.

- ▲ валовый сброс загрязнений в реки Красноярского края, всего;
- ▼ валовый сброс загрязнений в реки от теплоэнергетики;
- процент проб воды, не соответствующих гигиеническим нормам.

Наибольший вред реке Енисей от сбросов промышленных СВ от Красноярской ТЭЦ-2 наносится сбросом щелочных зольных вод из переполненной системы ГЗУ (рН 12,0-12,5) и нефтесодержащих стоков из пруда-накопителя. Объем сжигаемого на тепловых станциях угля в Красноярском крае достигает 17 млн.т/год. Для гидротранспорта золы на золоотвалы требуется в 10-15 раз больше воды. Расход воды на гидротранспорт золы в этом случае составляет 42,4 млн.м³/год.

Расход щелочных ЗВ, сбрасываемых с ТЭЦ-2 равен около 0,6 млн.м³/год. На выпуске от ТЭЦ-2 в протоке Абаканской реки Енисей наблюдается повышенное содержание взвешенных веществ, которое объясняется в определяющей степени не взвесью в виде частиц угля или минеральных частиц, которые имеются в стоках в относительно небольших количествах, а в виде карбоната кальция. Карбонат кальция выпадает в больших количествах при сбросе щелочных ЗВ систем ГЗУ, когда при смешении с речной водой рН ЗВ снижается до нейтральных значений. При этом образуется хлопья карбоната кальция с рыхлой структурой. Карбонат кальция медленно опускается на дно. Его объем составляет 0,2-0,3 % от объема щелочных ЗВ. Вода при этом в Абаканской протоке окрашивается в белесый цвет и отчетливо виден фронт ее движения. Всего в Красноярском крае в ПШВ из переполненных золоотвалов сбрасывается за год не менее 3,1 млн.м³ щелочных ЗВ.

Расход нефтесодержащих СВ, сбрасываемый в реку Енисей из пруда- накопителя ТЭЦ-2 составляет около 4 млн. м³/год. Расход аналогичных СВ от ТЭС региона достигает 20 млн. м³/год.

Основными загрязнителями щелочных стоков являются взвешенные вещества, сульфаты, хлориды, соли жесткости, тяжелые металлы, повышенные значения рН.

Сбрасываемые из прудов-накопителей СВ содержат нефтепродукты, взвешенные вещества. Только ТЭЦ-2 ежедневно сбрасывает в реку Енисей до 30 кг нефтепродуктов.

Показатель ПДК по нефтепродуктам и рН при сбросе СВ в водоемы рыбохозяйственного значения, какими являются реки Енисей, Кан, Чулым, на которых расположены ТЭС Красноярского края, соответственно равны: 0,05 мг/дм³; рН 6,5-8,5. После смешения с речной водой концентрация взвесив воде не должна увеличиваться более, чем на 0,25мг/дм³.

Экологический ущерб, наносимый рекам Енисей, Кан, Чулым сбросами в ПС ТЭС, определенный в соответствии с действующими в РФ нормативами и с учетом региональных особенностей негативного воздействия хозяйственной

деятельности на состояние водных ресурсов составляет значительную величину.

Оценка экологического ущерба от загрязнения водных ресурсов выполнена на основе региональных показателей удельного ущерба, представляющего собой удельные стоимостные оценки ущерба на единицу (1 условную тонну) приведенной массы загрязняющих веществ.

Общий экологический ущерб рекам Красноярского края от сброса в них отдельных загрязняющих ВВ, а также значимость сбрасываемых ВВ по наносимому ущербу приведены в табл. 7.

Таблица 7

Вклад отдельных ВВ СВ в ущерб, наносимый ТЭС ППВ Красноярского края

Наименование сбрасываемых вредных веществ	Ущерб от сброса, тыс. руб./год	Значимость (занимаемое место) сбрасываемого вредного вещества по наносимому ущербу
Нефтепродукты	264996	1
Взвешенные вещества	12386	2
Сульфаты, хлориды, соли жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)	2688	5
<i>Pb</i>	170	16
<i>Cu</i>	3582	3
<i>Zn</i>	1701	9
<i>Co</i>	17	19
<i>V</i>	292	13
<i>Cr</i>	2925	4
<i>Ni</i>	551	12
<i>Ti</i>	2663	6
<i>Mn</i>	709	11
<i>Ga</i>	26	18

Продолжение таблицы 7

<i>Mo</i>	1925	8
<i>Ba</i>	1041	10
<i>Be</i>	257	14
<i>Sr</i>	2046	7
<i>Zr</i>	31	17
<i>B</i>	222	15
Всего	297927	

Таблица 8

**Массы вредных веществ, сбрасываемых с производственными стоками объектов
теплоэнергетики в природные водоемы Красноярского края**

Название ВВ, сбрасываемых с СВ в ППВ	Название ППВ (река, бассейн реки), принимающего СВ объектов теплоэнергетике; название объектов теплоэнергетики		
	р. Енисей: Красноярские ТЭЦ-1, ТЭЦ-2, ТЭЦ-3, Сосновоборская ТЭЦ, котельная КраЗ, Минусинская ТЭЦ	р. Чулым: Назаровская ГРЭС, ГРЭС-2, ТЭЦ АГК, Березовская ГРЭС-1	р. Канн; Каннская ТЭЦ
	Массы сбрасываемых ВВ, кг/год		
Нефтепродукты	542,033	1165,524	35,682
Взвешенные вещества	2743,100	5469,600	144,400
Сульфаты, хлориды, соли жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)	1786,00	3560,700	94,000
<i>Pb</i>	0,63	0,125	0,003
<i>Cu</i>	0,216	0,431	0,011
<i>Zn</i>	0,627	1,249	0,033
<i>Co</i>	0,006	0,012	0,000
<i>V</i>	0,039	0,077	0,002
<i>Cr</i>	0,304	0,605	0,016
<i>Ni</i>	0,203	0,406	0,011

Продолжение таблицы 8

<i>Ti</i>	0,872	1,739	0,046
<i>Mn</i>	0,262	0,522	0,014
<i>Ga</i>	0,010	0,019	0,001
<i>Mo</i>	0,116	0,232	0,006
<i>Ba</i>	9,884	19,706	0,520
<i>Be</i>	0,016	0,031	0,001
<i>Sr</i>	19,412	38,704	1,022
<i>Zr</i>	0,094	0,187	0,005
<i>B</i>	2,100	4,186	0,111

Таблица 9

Ущерб от сброса отдельных групп ВВ и общий ущерб, наносимый природным водоемам объектами теплоэнергетики, за счет сброса в них с СВ

№ п/п	Река (бассейн): название объекта теплоэнергетики	Ущерб, наносимый сбросом нефтепродуктов, взвешенными веществами, сульфатами, хлоридами, солями жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), тыс. руб./год	Ущерб, наносимый сбросом микрокомпонент ов, тыс. руб./год	Общий ущерб от сброса всех загрязнений, тыс. руб./год
-------	--	--	---	--

Продолжение таблицы 9

1	Енисей: ТЭЦ-1, ТЭЦ-2, ТЭЦ-3, Сосновоборская ТЭЦ, котельная КрАЗ, Минусинская ТЭЦ	94523	5862	100385
2	Чулым: Назаровская ГРЭС, ГРЭС-2, ТЭЦ АГК, Березовская ГРЭС-1	180968	11687	192655
3	Канн; Каннская ТЭЦ	4579	308	4887
Всего по Красноярскому краю		280070	17857	297927

Массы сбрасываемых загрязняющих ВВ от объектов теплоэнергетики по рекам Енисей, Кан, Чулым приведены в табл. 8.

Размеры экологического ущерба выше перечисленным рекам от сброса в них отдельных загрязнений показаны в табл. 9.

Экологический ущерб, наносимый ППВ (реки Енисей, Кан, Чулым) от сброса в них с ПС ТЭС Красноярского края взвешенных веществ, нефтепродуктов, сульфатов, хлоридов, солей жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) составляет 280070 тыс. руб/год.

Экологический ущерб, наносимый ППВ от сброса тяжелых металлов и других микрокомпонентов (*Pb, Cu, Zn, Co, V, Cr, Ni, Ti, Mn, Ga, Mo, Ba, Be, Sr, Zr, B*) в этих условиях составляет 17857,3 тыс. руб. в год.

Таким образом, общий ущерб рекам Енисей, Кан, Чулым от сброса в них ПС ТЭС Красноярского края, составляет около 298 млн. руб. в год.

Выше перечисленные аргументы и наличие неблагоприятного экологического состояния рек вблизи выпусков ПС ТЭС позволяют сделать вывод о высокой степени ответственности предприятий теплоэнергетической отрасли за современное экологическое состояние крупных рек Красноярского края.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И АНАЛИЗА КАЧЕСТВА ВОДЫ

О.А.Алексеева, к.х.н., зав. аккредитованной лаборатории питьевой и поверхностных вод ОАО "Кемвод", г.Кемерово

При выполнении аналитического контроля качества и безопасности природной и питьевой вод используются гравиметрический (весовой), титриметрические, физико-химические, биоаналитические и микробиологические методы.

В настоящее время для контроля качества воды преимущественно используются физико-химические методы анализа.

Физико-химические методы анализа. Оптические методы анализа основаны на измерении эффектов

взаимодействия веществ с электромагнитными волнами оптического диапазона. К оптическому диапазону обычно относят область электромагнитного излучения с длиной волн от 10 нм до 1000 мкм. Оптический диапазон подразделяют на ультрафиолетовую (10-400 нм), видимую (400-760 нм) и инфракрасную (760 нм—1000 мкм) области спектра. Деление спектра на ряд областей - достаточно условно и служит только для примерной оценки границ диапазонов. Оно основано главным образом на способах получения и регистрации излучений различных длин волн и связано с использованием различных оптических материалов.

Оптические методы анализа можно классифицировать по нескольким признакам. Методы прикладной спектроскопии позволяют наблюдать взаимодействие электромагнитного излучения с атомами и молекулами исследуемого вещества, т.е. анализ может быть молекулярным и атомным. Это деление принципиально, так как в методах атомной спектроскопии всегда имеют дело с узкими линейчатыми спектрами, в методах молекулярной спектроскопии – с широкополосными.

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом может быть различным. По типу этого взаимодействия методы оптического анализа можно классифицировать следующим образом. Абсорбционные методы основаны на измерении поглощения веществом светового излучения. Различают молекулярно-абсорбционные и атомно-абсорбционные методы анализа, которые отличаются, в частности, способами возбуждения вещества.

В методах молекулярной спектроскопии (табл. 1) рассматривается поведение веществ при воздействии на них светового потока (электромагнитного излучения) оптического диапазона. Если световой поток определенной интенсивности падает на кювету, содержащую исследуемый раствор, то часть этого потока может поглощаться молекулами, ионами или твердыми частицами вещества, рассеиваться твердыми частицами вещества или отдаваться в виде «холодного» светового излучения.

Как видно из табл. 1, в методе спектрофотометрии (молекулярно-абсорбционный) наблюдается процесс

поглощения светового потока молекулами и ионами анализируемого вещества. Весь диапазон спектра поглощения разделен на три части: ультрафиолетовую - УФ, видимую - В и инфракрасную - ИК. Возникновение спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях связано с состоянием энергетических уровней электронов в атомах и молекулах (ионах) поглощающих веществ. Возникновение инфракрасных спектров поглощения связано с энергией колебаний одних атомов относительно других в молекуле и энергией вращения молекул. Средняя и ближняя инфракрасные области спектров обусловлены колебательной энергией атомов, а дальняя – вращательной энергией молекул.

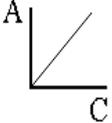
Любое вещество способно поглощать электромагнитное излучение определенной длины волны в одной из частей спектра. При этом необходимо отметить, что способностью поглощать электромагнитные излучения, лежащие в видимой части спектра, обладают только растворы окрашенных соединений (молекул или ионов). Следовательно, если анализ ведется в видимой части спектра и определяемый компонент не обладает собственной окраской, то его необходимо с помощью химической реакции перевести в окрашенное соединение. Такой перевод можно произвести действием органических реактивов.

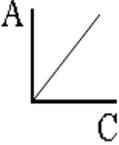
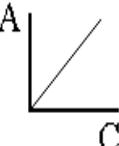
Цвет растворов окрашенных веществ обусловлен той частью светового потока видимой области спектра, которая не поглощается при прохождении через раствор. Измеряемой величиной в молекулярно-абсорбционных методах является оптическая плотность.

В методах турбидиметрии и нефелометрии, где исследуются мутные растворы (устойчивые дисперсные системы), интенсивность падающего светового потока изменяется за счет его поглощения и рассеивания твердыми частицами вещества. Если изменение интенсивности светового потока идет за счет поглощения, то метод называется турбидиметрическим, и измеряемой величиной является интенсивность светового потока, прошедшего через систему, а если за счет рассеивания, то метод называется нефелометрией, и измеряемой величиной является интенсивность рассеянного светового потока.

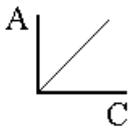
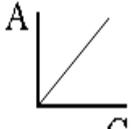
Таблица 1

Основные характеристики методов молекулярной спектроскопии

Метод анализа	Определяемые вещества	Измеряемая величина	Исследуемая зависимость	Чувствительность метода (предел обнаружения)	Точность метода, % (близость к истинному значению)	Воспроизводимость, % (разброс данных)
Спектрофотометрия в ультрафиолетовой области спектра	Неорганические и органические вещества	Спектр поглощения в УФ-области 100-400 нм, оптическая плотность		$10^{-5} \%$ ($5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм ³)		

Спектрофотометрия в видимой области спектра (фотоколориметрия)	Неорганические и органические вещества	Спектр поглощения в видимой области: 400-750 нм		$10^{-4} \%$ $(5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм ³)		≤ 5
ИК-спектроскопия (молекулярно-абсорбционный анализ в ИК-области)	Неорганические и органические вещества	Спектр поглощения в ближней области: 700-1500 нм; средней и ближней: 1500 нм- $5 \cdot 10^4$ нм; дальней $5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^6$ нм		$10^{-5} \%$ $(5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм ³)		

Продолжение таблицы 1

Турбидиметрия	Малорастворимые соединения в виде устойчивой дисперсной системы	Интенсивность светового потока, прошедшего через систему		$10^{-4}\%$ ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм ³)	5-10	
Нефелометрия	- -	Интенсивность рассеянного светового потока		$10^{-4}\%$ ($5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм ³)	5-10	
Люминесцентный анализ (флуориметрия)	Неорганические и органические вещества и редкоземельные элементы	Интенсивность люминесценции	$I=K \cdot C$	$10^{-7}\%$ ($5 \cdot 10^{-8}$ моль/дм ³)		

Люминесцентный метод основан на способности молекул вещества отдавать поглощенную ими световую энергию в виде «холодного» светового излучения, измеряемой величиной является интенсивность люминесценции. В таблице 2.9 приведены основные метрологические характеристики методов молекулярной спектроскопии.

Молекулярно-абсорбционные методы анализа. Молекулярно-абсорбционные методы основаны на измерении поглощения молекулами (ионами) вещества электромагнитного излучения оптического диапазона. В зависимости от способа измерений, ширины полосы измеряемого излучения различают следующие молекулярно-абсорбционные методы:

Колориметрия. Анализ ведется в видимой области спектра. Измерение монохроматического излучения осуществляется путем сравнения окраски анализируемого и стандартного растворов визуальным способом. Через кювету с раствором пропускается полихроматический свет;

Фотоколориметрия. Анализ ведется в видимой области спектра. Измерение монохроматического поглощения осуществляется фотоэлектрическим способом. Через кювету с раствором пропускают световой поток, имеющий широкую полосу спектра, в связи с чем свет не является монохроматическим;

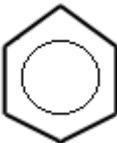
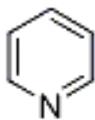
Спектрофотометрия. Анализ ведется во всех областях спектра (ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной). Измерение интенсивности монохроматических поглощений осуществляется фотоколориметрическим способом. Через кювету с раствором пропускается монохроматический свет.

Способность поглощать излучение определенных длин волн зависит от строения молекулы и связана с наличием в ней определенных групп атомов, которые называют *хромофорными*. К наиболее распространенным хромофорам относятся группы, содержащие π -связи, атомы с неподеленной парой электронов, систему сопряженных двойных связей: $>C=O$, $-N=O$, $>S=O$, $-N=N-$, $>C=C-C=C<$ и др. Разным типам (n -, σ -, π -) электронов свойственны различные переходы, обуславливающие возникновение спектров с характеристическими полосами

поглощения в том или ином участке спектра. В табл. 2. приведены различные хромофоры, длины волн максимального светопоглощения и значения молярного коэффициента поглощения для изолированных групп, т.е. при отсутствии влияния со стороны ауксохромов и других хромофоров.

Таблица 2

Полосы поглощения некоторых хромофоров в УФ- и видимой области спектра

Хромофор	Группа	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}
Простой эфир	-O-	185	1000
Амин	-NH ₂	195	1000
Аксим	=NOH	190	5000
Карбоксил	-COOH	200-210	50-70
Нитрозо-группа	-N=O	302	100
Кетон	>C=O	195	1000
Бензол		184 202 255	46-700 6900 170
Азо-группа	-N=N-	285-400	3-25
Нитрат	-ONO ₂	270	12
Пиридин		174 145 251	80000 6000 1700
Аммиачный комплекс меди	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	560-630	120
Комплекс меди с дитизоном		545	45000
Железо и кобальт (комплекс с тиоцианатом)	[Fe(SCN) _n] ⁿ⁻³ [Co(SCN) ₄] ²⁻	480 620	6300 20000
Перманганат	MnO ₄ ⁻	525	2020
Дихромат	Cr ₂ O ₇ ²⁻	455	1800

Из огромного диапазона электромагнитного излучения глаз человека способен воспринимать воздействие фотонов в виде цветового ощущения лишь в узком интервале длин волн, который находится в пределах 400-760 нм. Растворы веществ, поглощающих в одном из участков видимой области спектра окрашены. Цвет в этом случае обусловлен той частью светового потока, которая не была поглощена при прохождении через раствор, следовательно, отличается от цвета поглощенной его части. Такой цвет называется дополнительным (кажущимся) цветом раствора (табл. 3). Длина волны поглощаемого света разная у различных веществ и зависит от их строения.

Таблица 3

Зависимость цвета раствора от поглощаемой части спектра

Интервал длин волн поглощаемого излучения, нм	Цвет поглощенной части светового потока (цвет светофильтра)	Дополнительный (кажущийся) цвет раствора вещества
400-435	Фиолетовый	Желто-зеленый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Сине-зеленый	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-625	Оранжевый	Зеленовато-синий
625-730	Красный	Сине-зеленый
730-760	Пурпурный	Зеленый

Выбор оптимальных условий анализа. Так как величина оптической плотности и светопропускания зависит от многих факторов, фотометрические измерения необходимо вести при определенных условиях. Выбор оптимальных условий фотометрического определения компонентов осуществляется в несколько этапов.

1. Если вещество не имеет собственной окраски, то при

измерениях в видимой области спектра его переводят в окрашенное соединение с помощью какого-либо реактива (по справочным данным).

2. Выбор длины волны поглощаемого светового потока проводят, измеряя светопоглощение исследуемого раствора при различных длинах волн. По полученным данным строят спектрофотометрическую кривую поглощения и по ней определяют длину волны максимального светопоглощения λ_{\max} , при которой ведут затем определение. Если в спектре несколько полос, выбирают наиболее интенсивную из них, так как за счет этого достигается более высокая чувствительность определения. Плоские максимумы предпочтительнее острых максимумов или крутоспадающих участков кривой светопоглощения, так как при этом меньше сказывается погрешность в установлении длины волны. Выбор светофильтра для видимой области спектра можно провести по окраске раствора, используя справочные данные. Минимум поглощения светофильтра должен совпасть с максимумом поглощения раствора. Например, при фотометрировании растворов синего цвета используют желтый светофильтр.

3. По значению λ_{\max} , используя справочные данные, можно сделать вывод о наличии в молекулах вещества определенных функциональных групп (качественный анализ).

4. На образование окрашенного соединения существенное влияние может оказывать рН раствора. Для определения оптимального его значения при выбранном светофильтре измеряют оптическую плотность растворов с постоянной концентрацией, но с различными значениями рН. Выбирают такой интервал его значений, при котором наблюдается максимальная оптическая плотность, а небольшие изменения рН практически не влияют на светопоглощение.

5. Интенсивность окраски может изменяться во времени, поэтому необходимо исследовать зависимость $A = f(\tau)$, на основании которой можно установить оптимальное время для проведения фотометрической реакции.

6. Для количественного анализа устанавливают область концентраций, при которой соблюдается закон Бугера-

Ламберта-Бера. Затем измеряют интенсивность светопоглощения анализируемого раствора при выбранной λ_{\max} и рассчитывают искомую концентрацию одним из известных методов.

Для измерений в УФ- и видимой областях спектра применяют УФ-спектрофотометры и фотоэлектроколориметры.

Из аппаратуры отечественного производства наиболее распространены неавтоматические однолучевые спектрофотометры СФ-101, СФ-103 ($\lambda_{\max} = 190-1100$ нм), СФ-201 двухлучевой, колориметры фотоэлектрические КФО (диапазон 400-700 нм), КФК-3-01, КФК-5М (диапазон 315-980 нм), «Спектромом-400» (360-740 нм). Фирмой «HANNA» (Германия) выпускаются мультипараметровые колориметры, позволяющие определять несколько элементов.

Спектрофотометрический метод имеет низкий предел обнаружения ($10^{-5}-10^{-6}$ моль/дм³) и достаточно высокую точность.

Люминесцентный метод анализа. Большинство твердых тел при сильном нагревании светятся. Такое свечение называют температурным или тепловым. Многие вещества способны светиться при комнатной температуре, без нагревания, под влиянием различных воздействий. Это явление называют *холодным свечением* или *люминесценцией*. В отличие от температурного, люминесцентное свечение является неравновесным и продолжается относительно долгое время после прекращения действия возбуждающего фактора. Длительность свечения отличает люминесценцию от других видов неравновесного свечения: рассеяния, отражения и др.

Советский физик, академик Вавилов С.И., дал следующее определение этому явлению: «Люминесценцией называется избыточное свечение тела над тепловым (температурным) излучением того же тела в данной спектральной области при данной температуре и при условии, что это свечение обладает длительностью 10^{-10} с. и более».

По характеру возбуждения различают радиолюминесценцию -возбуждение проникающей радиацией (рентгеновскими лучами, α -лучами); электролюминесценцию -

возбуждение электрическим током; хемилюминесценцию – возбуждение за счет энергии химических реакций; фотолюминесценцию – возбуждение светом; триболюминесценцию - возбуждение за счет механического разрушения кристаллов, например, при трении.

По длительности свечения различают два вида люминесценции - флуоресценцию и фосфоресценцию. Флуоресценция - свечение, прекращающееся сразу же после удаления источника возбуждения. Фосфоресценция - свечение, продолжающееся более или менее длительное время после удаления источника возбуждения. Флуоресценция различных веществ длится 10^{-8} – 10^{-9} с, в то время как фосфоресценция может продолжаться многие часы, дни, месяцы. Из всех видов люминесценции в аналитической химии преимущественно используют фотолюминесценцию, а именно - флуоресценцию, поэтому метод называют флуориметрией. Основным преимуществом флуориметрии, по сравнению с другими абсорбционными методами, является высокая селективность, так как флуоресценцией обладает значительно меньшее число веществ.

Вещества, способные люминесцировать под действием света, называют люминофорами. Вещества могут люминесцировать в газообразном, жидком или твердом состоянии. Свечение люминофоров может быть обусловлено как свойствами основного вещества, так и наличием примеси-активатора; последняя образует в основном веществе центры свечения. По химической природе различают органические и неорганические люминофоры, которые отличаются по природе свечения. В органических люминофорах процессы поглощения возбуждающего света и излучения протекают в пределах каждой, способной люминесцировать молекулы. В неорганических люминофорах, чаще всего активированных и имеющих кристаллическую структуру, в процессе люминесценции участвуют не отдельные молекулы, а кристаллы. Эти люминофоры называют кристаллофосфорами.

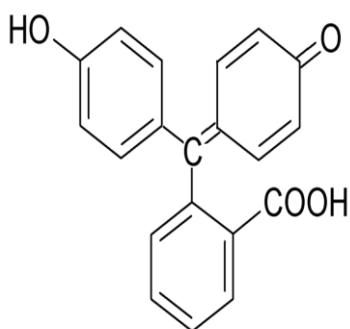
Наибольшей способностью к люминесценции обладают:

- некоторые внутрикомплексные соли с лигандами, имеющими большие молярные массы (аммониевый комплекс с морином);

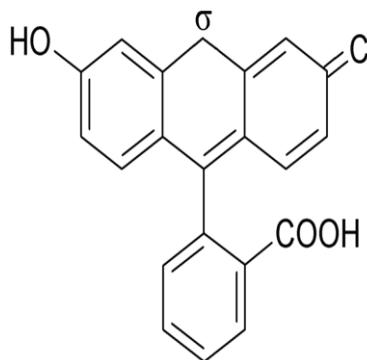
- кристаллофоры – вещества, кристаллическая решетка которых имеет значительное количество дефектов ($KBr \cdot Hg$, $CaO \cdot Br$);

- некоторые комплексные соединения, активированные ионами тяжелых металлов (тиомочевинный комплекс таллия, активированный ионами серебра $[Tl(CSN_2H_4)]Ag$).

- симметричные молекулы с жесткой плоской структурой, имеющие протяженную систему сопряженных связей. Например, фенолфталеин - не люминесцирует, а флуоресцеин – люминесцирует:



фенолфталеин



флуоресцеин

Люминесценция возникает как следствие поглощения веществом квантов электромагнитного излучения и возбуждения его молекул или атомов. Перейдя в возбужденное состояние молекула или атом через некоторое время возвращается в основное состояние. При этом часть энергии тратится на безызлучательные переходы, что приводит к определенной стабилизации молекулы на нижнем возбужденном уровне. Затем атом или молекула переходит в основное состояние, излучая квант света в видимой или ультрафиолетовой областях спектра. Энергия люминесцентного

излучения меньше энергии возбуждающего излучения, а длина волны - больше. В связи с этим, спектр люминесценции смещен в сторону больших длин волн, по сравнению со спектром поглощения. Спектром люминесценции называют зависимость интенсивности излучения от длины или частоты излучения. Спектр люминесценции является индивидуальной характеристикой вещества и используется в качественном анализе.

Квантовый выход (эффективность преобразования поглощенной энергии в люминесцентное излучение) зависит от состава и структуры молекулы, природы растворителя, температуры, присутствия посторонних веществ. Чем больше квантовый выход, тем меньшее количество люминесцирующего вещества может быть определено с помощью люминесценции.

Процессы, которые ведут к снижению выхода люминесценции, называют тушением люминесценции. Причины этого явления могут быть разными: концентрационное тушение, температурное тушение и тушение посторонними примесями. С увеличением концентрации сначала люминесценция усиливается, затем ее яркость уменьшается, при достижении определенной концентрации (10^{-4} – 10^{-3} моль/дм³) наступает полное тушение люминесценции. Причиной концентрационного тушения может быть изменение степени диссоциации, образование ассоциатов, которые не обладают способностью люминесцировать.

С увеличением температуры снижается выход и интенсивность люминесценции. Повышение температуры уменьшает вязкость растворов, что увеличивает колебательную энергию молекул, ослабляет внутримолекулярные связи и увеличивает возможность безызлучательных переходов атомов и молекул из возбужденного состояния в нормальное. Некоторые вещества не люминесцируют при комнатной температуре, но люминесцируют при их замораживании (трифенилметановые красители).

При добавлении некоторых веществ (тушителей) к люминесцирующим растворам происходит ослабление люминесценции. По своей природе это взаимодействие может

быть химическим (образуется новое нелюминесцирующее вещество) или физическим (энергия возбуждения передается молекуле тушителя). Весьма активными тушителями являются ионы или молекулы окислителей (J_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ и др.).

Люминесцентные методы анализа отличаются высокой чувствительностью: 10^{-12} моль/дм³, 10^{-7} % или $10^{-12} - 10^{-15}$ г.

Для измерения флуоресценции используют спектрофлуориметры и флуориметры, для измерения фосфоресценции - фосфориметры. На практике удобнее всего наблюдать излучение под углом 90° к падающему лучу света. В типовых флуориметрах (ЭФ-ЗМА, ЛЮМ-1, ФМ-1, ФАС-М, КФЛ-2) свет от источника возбуждения через первичный светофильтр попадает на кювету с раствором, вызывая его свечение. Испускаемое излучение проходит через вторичный светофильтр, задерживающий посторонние излучения. Затем свет попадает на фотоэлемент, где он преобразуется в фототок, величина которого тем больше, чем больше концентрация раствора. Современные приборы (например, «Флюорат-02-Панорама», «Флюорат-02-ЗМ») снабжены криогенными приставками, компьютерами, приставками для высокоэффективной жидкостной хроматографии (спектрофотометр «Флюорат-02-ВЭЖХЗ»). Это позволяет достигнуть большего разрешения компонентов сложной смеси и сокращения времени анализа при совмещении люминесцентного анализа с фотометрическим.

При анализе природных и питьевых вод методы молекулярной спектроскопии используют для определения цветности, содержания аммиака и аммоний-иона, общего железа, марганца, меди, нитратов, нитритов, полифосфатов, фторидов, полиакриламида (фотоколориметрия), мутности (турбидиметрия), алюминия, цинка, нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ анионоактивных, фенолов (флуориметрия).

Атомно-абсорбционный анализ. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) – это аналитический метод определения элементов, основанный на поглощении излучения свободными (невозбужденными) атомами. В атомно-абсорбционном анализе

имеют дело с абсорбцией резонансного излучения, представляющего собой характеристическое излучение, соответствующее переходу электрона из основного состояния на ближайший, более высокий энергетический уровень.

Чтобы выполнить атомно-абсорбционный анализ, надо с максимальной эффективностью перевести вещество в атомный пар, пропустить через него излучение от внешнего источника и измерить уменьшение интенсивности светового потока, соответствующего одной из резонансных линий определяемого элемента. В качестве источника света в ААС применяют источники, излучающие узкие полосы спектра: лампы с полым катодом, безэлектродные радиочастотные лампы. В настоящее время ведутся работы по использованию самонастраивающихся лазеров.

Роль атомизатора сводится только к испарению пробы и разложению молекул на атомы. Возбуждение атомов в атомизаторе не желательно, поэтому рабочий диапазон температур в атомно-абсорбционной спектроскопии составляет 800-3000°C. В ААС применяют атомизаторы различных видов: пламя, электротермические атомизаторы (трубчатые графитовые печи или кюветы различных конструкций), тлеющий разряд, лазер. Пламя - самый простой, надежный, дешевый и экспрессный атомизатор для большинства проб различного состава. Оно исполняет роль не только атомизатора, но и кюветы для пробы, т.е. атомных паров. Чем больше толщина поглощающего слоя, т.е. ширина пламени, просвечиваемого источником света, тем больше величина аналитического сигнала и, следовательно, выше чувствительность метода. Разработаны специальные щелевые насадки на горелки, обеспечивающие ширину пламени 5-10 см. В пламени анализируют только растворы, вводя их в виде мелкодисперсного аэрозоля.

В качестве *электротермического атомизатора* (ЭТА) в 1961 г. Б.В. Львовым предложена графитовая трубчатая печь, нагреваемая электрическим током до 3000 °С. Она представляет собой графитовую трубку длиной от 9 до 30 мм с внутренним диаметром 6-8 мм, открытую с обоих концов. Во избежание

разрушения печи и для предотвращения окисления поверхности, ее охлаждают инертным газом (азотом или аргоном). Проба в виде раствора или порошка наносится на торец графитового электрода, введенного в печь, и быстро испаряется за счет нагрева электрода мощным дуговым разрядом. Эффективная атомизация осуществляется внутри трубчатой печи. Луч источника света проходит по оси через центральную часть трубки. В настоящее время разработаны многочисленные варианты ЭТА самых разнообразных конструкций, представляющих собой графитовые трубки, графитовые стержни, миниатюрные тигли, лодочки и т.д.

В среднем пределы обнаружения различных металлов при работе с графитовыми атомизаторами на 2-3 порядка ниже, чем в пламенной ААС. В графитовой печи все введенное количество превращается в пар, тогда как в пламени испаряется только 10-30% пробы. Проба дольше находится в атомизаторе, в результате удается достичь более низких пределов обнаружения (10^{-12} – 10^{-15} г), что поставило ААС в ряд наиболее чувствительных аналитических методов вместе с нейтронно-активационным и масс-спектральным анализами. Кроме того, сокращается объем проб и становится возможным проведение измерений в вакуумной УФ-области (менее 186 нм), в которой находятся интенсивные области поглощения ряда неметаллов (фосфор, мышьяк). При пламенной атомизации это невозможно из-за интенсивного светопоглощения атмосферного кислорода в этой области. Однако приборы с ЭТА дороже, сложнее в обращении и требуют более совершенной системы регистрации сигнала.

Важным достоинством ААС является высокая избирательность, поскольку число линий в спектре невелико и практически отсутствует наложение аналитических линий. Метод ААС экспрессен, хорошо воспроизводим, высокочувствителен для более, чем 76 элементов.

Промышленностью выпускаются атомно-абсорбционные спектрофотометры С-302, РА-915 (анализатор ртути), МГА-915 ($\lambda=190-600$ нм) и др. В современных приборах шкала измерительного устройства отградуирована непосредственно в

единицах пропускания, абсорбционности или даже концентрации. Некоторые приборы оснащены ЭВМ, производящей все необходимые вычисления и управляющей работой всех узлов прибора по заданной программе. Выпускаемые промышленностью многоканальные приборы типа квантомеров, позволяют проводить анализ многокомпонентных смесей.

Пределы обнаружения в ААС для большинства элементов составляют $10^{-6} - 10^{-4} \%$ в пламенном и $10^{-7} - 10^{-9} \%$ электротермическом варианте. Относительная погрешность определения составляет в среднем 5%.

При контроле качества природных и питьевых вод метод используют для определения ртути, алюминия, цинка, молибдена, мышьяка, свинца, кадмия, никеля.

Хроматографические методы анализа. Хроматография – физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на различном распределении компонентов между двумя несмешивающимися фазами – неподвижной и подвижной.

В связи с тем, что хроматографические методы чрезвычайно разнообразны, классификация их является довольно сложной и в основу ее могут быть положены различные признаки.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной и неподвижной фаз различают газовую и жидкостную хроматографии.

Газовая хроматография представляет собой метод разделения летучих соединений, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых неподвижная (стационарная) с большой поверхностью, а другая - газ, протекающий через неподвижную фазу. Подвижная (газ-носитель) и неподвижная (жидкая или твердая) фазы выбираются в зависимости от свойств разделяемых компонентов анализируемой смеси (например, их полярности, температуры кипения, природы функциональных групп и др.). Выбор газа-носителя определяется двумя условиями:

1) газ-носитель должен быть химически инертным, не взаимодействовать с компонентами смеси, неподвижной фазой или материалом колонок: чаще всего используют азот, гелий, диоксид углерода, аргон, водород;

2) он должен обеспечивать максимальную чувствительность детектора: если применяют катарометр, то лучше использовать водород или гелий, имеющие высокую теплоемкость.

В газо-адсорбционной хроматографии неподвижная фаза (адсорбент) должна иметь развитую мелкопористую поверхность и определенную степень дисперсности (размер зерен 0,1-0,5мм), необходимую селективность, отсутствие каталитической активности, достаточную механическую прочность, химическую инертность к газу-носителю и разделяемой смеси, линейность изотермы адсорбции. В качестве адсорбентов обычно используют силикагели, активированный уголь, оксид алюминия, алюмосиликаты, графитированные сажи, тефлон и др.

В газо-жидкостной хроматографии в качестве неподвижной фазы используют жидкость, нанесенную в виде тонкой пленки на поверхность носителя. Носитель должен быть химически инертным, не обладать адсорбционной активностью, быть механически прочным и термостабильным, каталитически неактивным, легко смачиваться неподвижной фазой. В настоящее время в качестве твердых носителей используются диатомиты (кизельгур), синтетические кремнеземы (макропористые силикагели, широкопористые стекла), полимерные носители на основе политетрафторэтилена, стеклянные шарики, графитированная сажа.

Жидкая неподвижная фаза должна удовлетворять следующим требованиям: прочно удерживаться на твердом носителе, образовывая равномерную пленку, быть термически устойчивой и нелетучей при заданной температуре, быть химически инертной, обладать достаточной селективностью и быть хорошим растворителем для компонентов смеси. Она должна характеризоваться небольшой вязкостью, в противном случае сильно замедляется процесс диффузии, способствующий

обмену веществ; быть доступной и обладать достаточной селективностью, т.е. способностью разделять вещества с близкими температурами кипения. Чтобы время удерживания было оптимальным для анализа, полярности стационарной фазы и анализируемой пробы должны быть близкими. Выбор неподвижной фазы зависит от состава образца. Поэтому перед началом анализа необходимо располагать максимально возможной информацией об образце (структура, диапазон температур кипения компонентов, полярность и т.п.). В последнее время используются неподвижные жидкие фазы: сквалан, силиконовое масло, полиэтиленгликоль, динонилфталат, карбовакс 20М, β , β' - оксидипропионитрил. Оптимальное содержание жидкой фазы определяется конкретными условиями хроматографического анализа, устанавливается экспериментально и колеблется в пределах 0,5-40 % от массы носителя.

Для проведения хроматографического разделения веществ или определения их физико-химических характеристик обычно используют специальные приборы - газовые хроматографы.

Одним из основных узлов хроматографа является хроматографическая колонка: в ней происходит разделение анализируемой смеси на отдельные компоненты. В зависимости от способа размещения неподвижной фазы колонки подразделяются на насадочные и капиллярные. Обычно насадочные колонки имеют внутренний диаметр 2-4 мм и длину 0,5-4 м., капиллярные - диаметр 0,2-0,5 мм и длину от нескольких десятков до сотен метров.

Колонки выполняются из различных материалов - стекла, нержавеющей стали, меди, алюминия. Разделение компонентов осуществляется при прохождении через колонку парообразного образца вместе с газом-носителем. Компоненты, в зависимости от своего строения, природы неподвижной фазы и температуры, перемещаются по колонке с различной скоростью. Поэтому в конце процесса разделения (в конце колонки) каждый компонент движется в виде отдельной зоны. Для поддержания необходимой температуры колонки помещают в термостат, снабжённый нагревателем и вентилятором.

После разделения отдельные компоненты смеси, в порядке их расположения в колонке, поступают в детектор-устройство с помощью которого измеряют, а затем регистрируют результаты хроматографического разделения. Детектор измеряет концентрацию компонентов на выходе их из колонки и преобразует её в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором. Запись сигнала детектора, как функция времени или объёма газа-носителя, представляет собой кривую элюирования - хроматограмму. Хроматограмма включает нулевую линию, соответствующую протеканию через детектор чистого газа-носителя и ряд пиков (дифференциальный детектор) или ступеней (интегральный детектор), отвечающих прохождению через детектор совместно с газом-носителем компонентов анализируемой смеси.

Число пиков или ступеней на хроматограмме равно числу разделённых компонентов. Для детектирования используются самые различные физические и химические свойства компонентов, содержащихся в газе-носителе в виде паров (теплопроводность, ионизационный ток, светопоглощение, плотность и др.). Преимущественно применяют дифференциальные детекторы различных типов.

Детекторы по теплопроводности (ДТП или катарометры) измеряют разность теплопроводностей чистого газа-носителя и его смеси с компонентами.

Принцип действия термохимического детектора основан на измерении теплового эффекта каталитического сжигания компонентов пробы на поверхности платиновой нити, являющейся чувствительным элементом детектора. В качестве газа-носителя используется только воздух или кислород, обеспечивающие горение газов. За счёт выделения теплоты сгорания происходит большое изменение температуры нити, её сопротивления, поэтому чувствительность этого детектора в десятки раз выше, чем у катарометра.

Принцип работы пламенно-ионизационного детектора (ДПИ) основан на ионизации молекул анализируемых органических соединений в водородном пламени с последующим измерением ионного тока. Ионизационные

детекторы отличаются от пламенно-ионизационных тем, что ионы в них образуются не в результате сжигания смеси, а под действием радиоактивного излучения, источниками которых служат обычно ^3H , ^{63}Ni , ^{90}Sr , ^{147}Pr , ^{226}Ra и др.

В детекторе по электронному захвату (ДЭЗ) радиоактивный β -излучатель с низкой энергией (обычно тритий) помещается в пространство между электродами, создающими слабое электрохимическое поле (напряжение 10-20 В). Между электродами возникает ток, обусловленный электронной проводимостью. При попадании в пространство между электродами атомов или молекул с большим сродством к электрону (металлорганические, галогенсодержащие соединения) происходит захват электронов и резкое снижение тока ионизации, которое и служит мерой количества данного вещества.

Современные хроматографы оборудованы компьютерами и автоматизированными технологическими линиями. Данные хроматографического анализа по каждому пику можно вывести на экран дисплея или распечатать. Из разнообразных типов хроматографов, выпускаемых отечественной промышленностью, наиболее часто применяются приборы серии «Цвет», «Кристалл» (табл. 4):

Таблица 4

Газохроматографические приборы, выпускаемые промышленностью

Тип, модель, серия приборов	Тип детектора	Страна, фирма
Цвет – 500 Цвет – 1000 Цвет – 2000	ДТП, ДПИ, ДЭЗ, ДТИ, ДПФ, ДПИ ДПИ, ДЭЗ, ДПФ, ДТИ	Россия
ЛХМ – 80	ДТП, ДПИ, ДЭЗ, ДТИ, ДПФ, ДТК	Великобритания «Пай-Юником» США, «Паккард»
Серия 304	ДТП, ДПИ, ДЭЗ, ДТИ, ДПФ	
Серия 430	ДТП, ДПИ, ДЭЗ, ДТИ, ДПФ	

Модель 5160-5300	ДТП, ДПИ, ДЭЗ, ДТИ, ДПФ	
F – 30	ДТП, ДПИ	США
Кристалл – 2000	ДПИ, ДЭЗ	Россия

При контроле качества природных и питьевых вод методом газовой хроматографии определяют бензол, ацетон, галогенорганические соединения.

Жидкостной хроматографией называют хроматографический процесс, в котором подвижной фазой является жидкость. Жидкостная хроматография подразделяется на жидкостно-адсорбционную (ЖАХ, жидкостно-твердофазную), жидкостно-жидкостную (ЖЖХ) и жидкостно-гелевую (ЖГХ). Первое слово в этой классификации характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе - неподвижной фазы.

В зависимости от природы процесса, обуславливающего распределение компонентов (сорбатов) между подвижной и неподвижной фазами, различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, осадочную, аффинную, эксклюзионную хроматографию и электрохроматографию. В основе адсорбционной хроматографии лежит различие в адсорбции разделяемых веществ на твердой поверхности выбранного адсорбента.

Распределительная хроматография основана на различии в растворимости компонентов в несмешивающихся между собой неподвижной и подвижной фазах или на различии в стабильности образующихся комплексов.

Ионообменная хроматография основана на способности некоторых веществ (ионитов) обменивать содержащиеся в них ионы на ионы, находящиеся в растворе. Разделение основывается на различии в способности разделяемых веществ к ионному обмену.

В *осадочной хроматографии* разделение основано на различной растворимости осадков, получающихся в результате

химического взаимодействия с осадителем, содержащимся в неподвижной твердой фазе.

Эксклюзионная (молекулярно-ситовая или гелевая) хроматография позволяет разделять смеси веществ по размеру их молекул при использовании высокопористого неионогенного геля (полимера). Молекулы разделяемых веществ в зависимости от их размеров распределяются между свободным (подвижным) растворителем и неподвижным растворителем, заполняющим полости пористых частиц набухшего геля. Скорость движения молекул через «гелевое сито» зависит от их способности проникать в поры и удерживаться в них. В этом методе используют принцип эксклюзии, в соответствии с которым для данного вещества оказывается доступной лишь часть геля, причем, чем меньше размеры молекул, тем легче они проникают в гранулы и прочнее удерживаются в сетке набухшего полимера. Большие молекулы не диффундируют в поры нейтрального геля и элюируются быстрее, молекулы небольшого размера удерживаются в порах гранул и элюируются позднее.

В *аффинной хроматографии* разделение основано на различии специфических функциональных свойств, отличающих данный фермент от множества других биополимеров.

Электрохроматография – хроматографический процесс, при котором движение заряженных частиц осуществляется под действием приложенного напряжения. Скорость движения частиц в электрическом поле определяется их массой и зарядом.

В зависимости от способа оформления процесса различают колоночную и плоскостную хроматографию. В колоночной хроматографии процесс проводят в насадочной или капиллярной хроматографической колонке. Плоскостная хроматография включает хроматографию на бумаге и тонкослойную хроматографию.

Все варианты хроматографического разделения, в которых подвижной фазой является жидкость, относятся к *жидкостной хроматографии*. В зависимости от способа аппаратного оформления различают следующие виды ЖХ:

колоночную, в том числе капиллярную, бумажную (БХ) и тонкослойную (ТСХ).

Разделение веществ методом колоночной жидкостной хроматографии может осуществляться либо с применением специально сконструированных приборов - жидкостных хроматографов, либо так называемым классическим методом. В классическом варианте колонки заполняются неподвижной фазой, подвижная фаза (элюент) перемещается вдоль слоя сорбента под действием силы тяжести со скоростью 1-3 см³/мин. Классическая жидкостная хроматография представляет собой длительный процесс, поскольку скорость продвижения подвижной фазы мала.

Применение колонок с малым размером зёрен носителя, проведение процесса разделения под высоким давлением позволило улучшить массообмен между подвижной и неподвижной фазами. На таких колонках удалось существенно (в десятки и сотни раз) увеличить эффективность разделения. Такой метод хроматографии называют высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) или жидкостной хроматографией высокого давления (ЖХВД). В ВЭЖХ жидкую подвижную фазу пропускают через колонку под давлением от 2 до 40 МПа со скоростью в 100 раз выше, чем в обычной классической жидкостной хроматографии. В ВЭЖХ жидкие фазы прививают к носителю: используют, например, силикагель с привитыми полярными нитрильными, аминными и неполярными алксилильными от С₂- до С₂₂-группами. Выбор подвижной фазы (элюента) зависит от природы неподвижной фазы и разделяемых компонентов. Подвижную фазу выбирают в каждом конкретном случае эмпирически и используют как неорганические вещества (вода, растворы кислот или оснований), так и органические растворители или их смеси.

В качестве детекторов в жидкостной хроматографии используют:

- абсорбционные, работающие в ультрафиолетовой области спектра (190-380 нм) – УФД;
- абсорбционные для видимой области спектре (380-800 нм)- Вид-Д;

- инфракрасные детекторы (800-5000 нм)-ИКД;
- рефрактометрические различных типов - РМД;
- эмиссионные, флуориметрические различных конструкций - ФМД;
- хемилюминесцентные – ХЛД;
- электрохимические – ЭХД.

Принцип действия фотометрических абсорбционных детекторов основан на измерении поглощения (абсорбции) излучения в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной областях спектра. Это связано с тем, что большинство химических соединений имеют достаточно интенсивные полосы поглощения в диапазоне длин волн 200-5000 нм.

Принцип действия рефрактометрических детекторов (РМД) основан на дифференциальном измерении показателя преломления растворителя и раствора анализируемого вещества в этом растворителе. С помощью РМД можно анализировать любые вещества независимо от их температуры кипения, структуры, молекулярной массы и других физико-химических свойств. Недостатком РМД является его нечувствительность к веществам, имеющим одинаковый показатель преломления с растворителем.

Принцип действия флуориметрического детектора (ФМД) основан на измерении излучения поглощенного света в виде флуоресценции. Поглощение обычно проводят в УФ-области спектра при длине волны максимального поглощения для данной группы веществ, а излучение фиксируют через фильтр, не пропускающий лучи возбуждения. Длина волны флуоресцентного излучения всегда выше длины волны поглощенного света. С помощью ФМД можно детектировать аминокислоты, амины, витамины, стероиды и другие флуоресцирующие соединения.

Электрохимический детектор (ЭХД). В последние годы их выпуск увеличился. Работа ЭХД основана на определении электрохимических свойств соединения в потоке элюента: проводимости (кондуктометрические детекторы), емкостного сопротивления (высокочастотные детекторы), разности потенциалов ион-селективного и стандартного электродов

(потенциометрические детекторы), реакционной способности к окислению и восстановлению на электроде (вольтамперометрические, полярографические и кулонометрические детекторы). Преимуществами ЭХД является высокая чувствительность и селективность, причем имеется возможность регулирования селективности путем выбора режимов работы детекторов, замены или модифицирования электродов.

Все чаще в жидкостной хроматографии применяют газохроматографические детекторы, такие как электрозахватный пламенно-ионизационный, термоионный и пламенно-фотометрический.

Большинство фирм, выпускающих жидкостные хроматографы, включают в состав приборов три-четыре детектора (табл. 5):

Таблица 5

Приборы для жидкостной хроматографии

Тип, серия приборов, модель	Типы детекторов	Страна, фирма
«Цвет-304», «Цвет-3006»	УФД, СФД, РМД	Россия
1307 «Милихром»	СФД, РМД, СФД	Россия
Серия 5550 ХЖ	УФД, СФД, ФМД, РМД	США, «Вариан»
Мод, С-4А	СФД, РМД	Япония, «Шипадзу»
Люмахром	ФМД	Россия

При контроле качества природной и питьевых вод метод высокоэффективной жидкостной хроматографии используется для определения бенз(а)пирена.

Электрофоретические методы. Электрофорез — метод разделения веществ, основанный на явлении миграции заряженных микрочастиц в жидкой среде под действием внешнего электрического поля.

Различают два варианта электрофореза: *фронтальный* (простой) и *зонный* (на носителе). В первом случае небольшой объем раствора, содержащего разделяемые компоненты,

помещают в трубку с раствором электролита. Во втором случае передвижение происходит в стабилизирующей среде, которая удерживает частицы на местах после отключения электрического поля.

Электрофорез применяют главным образом для разделения веществ, молекулы которых различаются по электрофоретической подвижности, т.е. по отношению скорости электрофореза (скорости перемещения заряженных частиц вещества) к напряженности электрического поля, которое зависит от свойств заряженных частиц и окружающей их среды.

Разделение происходит за счет различия в скоростях движения частиц разного заряда, формы и размера в электрическом поле. Скорость движения зависит от заряда, напряженности поля и радиуса частиц.

Для растворов следует использовать эффективный радиус частицы a_1 , равный $r + l$ (l – толщина гидратной оболочки), и эффективный заряд z' , который меньше заряда иона вследствие ионной атмосферы. Скорость движения частицы характеризуется подвижностью, т.е. расстоянием, проходимым за одну секунду под действием электрического поля напряженностью 1 В/см.

Путем изменения внешних условий (например, pH среды, температуры, силы тока, состава и концентрации буферного раствора или носителя) создают подходящие условия для разделения. Вследствие того, что при разделении на молекулы действуют только электростатические силы, электрофорез считают «мягким» методом и поэтому часто применяют для работы с лабильными веществами

Электрофорез можно проводить в растворе, но из-за неизбежного выделения теплоты и возникающей, в связи с этим, тепловой конвекции, процесс проводят на носителе. Вследствие сопутствующих явлений (адсорбция, несоизмеримость размеров высокомолекулярных соединений и пор носителя) введение носителя ограничивает область применения метода. Однако свойства носителя иногда используют для повышения эффективности разделения: например, при электрофорезе в градиенте полиакриламидного геля фракционирование

осуществляется не столько за счет различной электрофоретической подвижности веществ, сколько за счет различия в их молекулярных массах.

Современный вариант метода — капиллярный электрофорез — интенсивно развивается с начала 80-х годов. Это было обусловлено существенным уменьшением внутреннего диаметра разделяющего капилляра (до 50—100 мкм) и переходом к прямому спектрофотометрическому детектированию компонентов непосредственно в капилляре. К основным достоинствам метода следует отнести: его высокую эффективность — следствие плоского профиля движения жидкости в капилляре, в отличие от параболического профиля движения жидкости под давлением; простоту аппаратного оформления — деление возможно проводить при наличии источника высокого напряжения (15—30 кВ), капилляра и спектрофотометрического детектора.

Метод капиллярного электрофореза постоянно совершенствуется. Предложены методы разделения нейтральных молекул, ионов с одинаковой электрофоретической подвижностью. С этой целью используют взаимодействия разделяемых компонентов с «псевдонеподвижной» мицеллярной фазой в буферном электролите (мицеллярная электрокинетическая хроматография). Для повышения чувствительности определения применяют другие способы детектирования: флуоресцентное, электрохимическое, масс-спектрометрическое.

Методом капиллярного электрофореза определяют содержание нитратов, нитритов, сульфатов, хлоридов, фторидов, фосфатов в природных и питьевых водах.

Биоаналитические методы. При контроле качества природных и сточных вод биоаналитическими методами определяют БПК – биологическое потребление кислорода на окисление веществ, находящихся в воде, с участием микроорганизмов.

При определении БПК окислителями являются бактерии. Значительное число бактерий — облигатных аэробов и факультативных анаэробов — способно существовать за счет

использования загрязнений (примесей) воды в качестве источника питания. При этом часть использованных органических веществ расходуется на энергетические нужды, а другая — на синтез тела клетки. Определенная доля вещества, расходуемая на энергетические потребности, окисляется клеткой до конца, т.е. до CO_2 , H_2O , NH_3 . Продукты окисления — метаболиты, выводятся из клетки во внешнюю среду. Реакции синтеза клеточного вещества идут также с участием кислорода. Количество кислорода, требуемого микроорганизмам на весь цикл реакции синтеза и получения энергии, характеризуется как БПК (рис. 1.).

Особенностью биохимического окисления органических веществ в воде является сопутствующий ему процесс нитрификации, искажающий характер потребления кислорода (рис. 2.)

Нитрификация протекает под воздействием особых нитрифицирующих бактерий *Nitrosomonas*, *Nitrobacter* и др. Эти бактерии обеспечивают окисление азотсодержащих соединений, которые обычно присутствуют в загрязненных природных и некоторых сточных водах. Погрешность в определении БПК может внести освещение пробы, влияющее на жизнедеятельность организмов и способное в некоторых случаях вызывать фотохимическое окисление. Поэтому инкубацию пробы проводят без доступа света (в темном месте)

Существует несколько способов аналитического измерения БПК— метод разведения, нитратный, хлоратный, респирометрический и др. На практике чаще всего применяют метод разведения. Одну часть исследуемой воды смешивают с несколькими частями разбавляющей воды, смесь до предела насыщают растворенным кислородом путем продувки или встряхивания, разливают в инкубационные склянки и тщательно их герметизируют. Склянки оставляют в термостате при температуре 20°C на 5 сут. или более. В склянке развивается сообщество микроорганизмов. Величина уменьшения кислорода в склянке, умноженная на степень разведения, дает численную величину БПК.

Максимально возможное растворение кислорода в воде определяется, в основном, температурой. При температуре 20°C в дистиллированной воде растворяется 9,17 мг $O_2/дм^3$. Присутствие относительно небольшого количества различных примесей в инкубируемой смеси практически не снижает этого предела.

Определение БПК считают правильным, если к концу периода инкубации в склянке остается от 3 до 5 мг $O_2/дм^3$. Если к концу инкубации поглощено меньше 4 мг/дм³ кислорода, то в последующих определениях разбавление уменьшают, если больше 6 мг/дм³ - увеличивают. Когда ожидаемая БПК приблизительно известна, степень разбавления нетрудно установить примерным расчетом. Можно принять, что в среднем потребление кислорода должно составлять 5 мг/дм³. Делением ожидаемой БПК на 5 получают необходимую степень разбавления исследуемой пробы. Для очень чистой воды с БПК менее 5 мг/дм³ разбавление не требуется. Величина БПК указывается с индексом внизу, который означает длительность инкубации. Например, БПК₅ — количество кислорода, потребленное за 5 сут. инкубации. Иногда указывается степень разбавления (что очень полезно для контроля правильности ее подбора) в виде отношения 1: (n + 1). Например, запись БПК_{5(1:100)} означает, что определена пятисуточная БПК при разведении одной части анализируемой воды 99 частями разбавляющей воды.

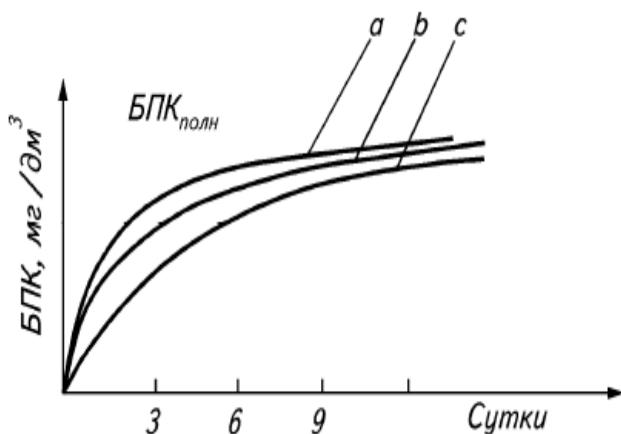


Рис. 1. – Динамика биохимического потребления кислорода
a - легкоокисляющиеся («биологически мягкие») вещества - сахара, формальдегид, спирты, фенолы и т.п.; *b* - нормально окисляющиеся вещества - нафтолы, крезолы, анионогенные ПАВ, сульфанола и т.п.; *c* - тяжело окисляющиеся («биологически жесткие») вещества неиноногенные ПАВ, гидрохинон

Разбавляющую воду готовят на основе дистиллированной воды, в которую добавляют фосфорные и аммонийные соли, хлорное железо, хлористый кальций и сернокислый магний. В сумме все соли составляют устойчивую буферную систему, которая позволяет поддерживать постоянное значение pH в течение любого периода инкубации, не изменяющееся от выделения в раствор CO_2 . Фосфорные и аммонийные соли, кроме того, что они создают буферную среду, необходимы в качестве элементов питания, если анализируются производственные стоки или природные воды, в которых эти элементы отсутствуют.

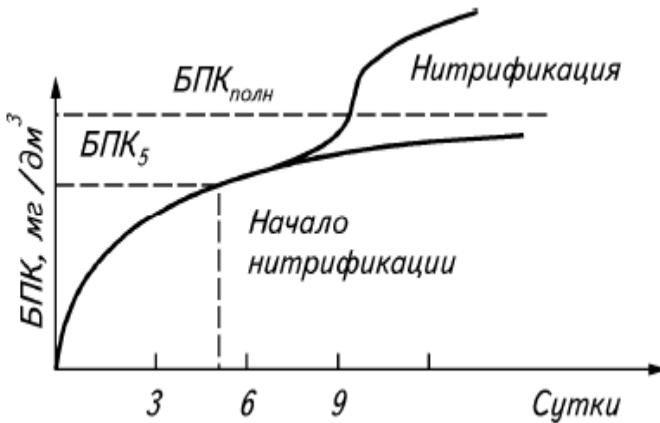


Рис. 2. – Изменение характера потребления кислорода при нитрификации

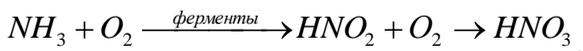
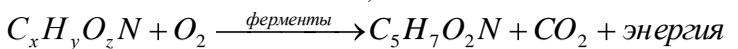
Существенный элемент разбавляющей воды — так называемая бактериальная затравка. Бактериальная затравка — это жидкость, содержащая культуру или смесь культур бактерий, способных разлагать органические вещества исследуемой воды. Когда анализируют городские сточные воды, внесения бактериальной затравки не требуется, поскольку в этих водах всегда содержится большое число сапрофитов, способных развиваться за счет примесей. При исследовании растворов чистых химических веществ, производственных сточных вод или же природных и глубоко очищенных сточных вод искусственное заражение требуется. Обычно в качестве заражающей воды используют более или менее очищенную бытовую сточную воду из расчета 0,5—1 мг на 1 дм³ разбавляющей воды. Расход кислорода на окисление внесенных с затравкой дополнительных загрязнений вычитается из общего расхода кислорода и в величину БПК исследуемой воды не входит.

Еще одним элементом разбавляющей воды является ингибитор процесса нитрификации. Расход кислорода на нитрификацию (т.е. на окисление азота аммиака) в величину БПК не включается. Однако при анализе слабозагрязненных

вод, когда концентрация углеродсодержащих веществ мала, к концу 5-суточного периода инкубации пробы, эти вещества оказываются полностью израсходованными и в склянке усиленно развиваются процессы N – окисления, осуществляемые автотрофной микрофлорой. Расход кислорода на N-окисление достаточно велик и при малом расходе кислорода на C-окисление (вследствие малой концентрации углеродсодержащих веществ) ошибка за счет нитрификации может оказаться существенной.

Чтобы избежать этой ошибки, в инкубационную склянку вводят такие вещества, которые не препятствуя развитию углерод-окисляющей микрофлоры, ингибируют развитие азот-окисляющей микрофлоры (*Nitrosomonas* и *Nitrobacter*). В качестве ингибиторов используют метиленовую синь, тиомочевину, другие вещества. Известно, что нет такого ингибитора N-окисления, который не оказывал бы одновременно угнетающего действия и на C-окислителей. Следствием этого являются заниженные результаты БПК пробы, поскольку в склянках слабо развиваются бактерии, ведущие C-окисление. В связи с этим нередко пользуются проведением эксперимента без введения ингибитора, изучают динамику изменения БПК во времени и рассчитывают требуемую величину с использованием графика (рис. 2.2)

Если обозначить все органические вещества, содержащиеся в воде, через $C_xH_yO_zN$, то сумму реакций биологического окисления можно представить в виде схемы, показывающей начало и конец реакции:



где $C_5H_7O_2N$ – среднее соотношение основных элементов в клеточном веществе бактерий.

Две первые реакции схемы символизируют биохимический процесс очистки воды от исходных загрязнений (состава $C_xH_yO_zN$), который происходит в склянках БПК, и т.п. Первая реакция – окисление вещества на энергетические потребности клетки, вторая – на синтез клеточного вещества $C_5H_7O_2N$. Затраты кислорода на эти две реакции составляют полную БПК ($БПК_{полн.}$). Если процесс проводится дальше, то после использования исходного органического вещества начинаются процессы окисления клеточного вещества бактерий по третьей реакции и окисления азота аммиака.

Экспериментально $БПК_{полн.}$ определяют по появлению следов нитритов или нитратов. Для получения $БПК_{полн.}$ требуется длительный период инкубации, продолжительность которого зависит от характера исследуемых примесей, концентрации бактерий, степени их адаптации. Обычно он больше 5 сут. и может достигать до 30-40 сут. Поскольку осуществлять оперативный контроль, получая результат как правило через 8-15 дней крайне неудобно, то выполняют определение $БПК_5$ которая принята в качестве стандартной характеристики почти во всем мире (в Финляндии – $БПК_7$). Следует помнить, что $БПК_{полн.}$ – объективная величина, характеризующая степень загрязнения воды. Продолжительность периода инкубации, обеспечивающего получение $БПК_{полн.}$, зависит от условий инкубации, но величина $БПК_{полн.}$ от этих условий не зависит. В то же время $БПК_5$ – лишь неопределенная часть $БПК_{полн.}$, зависящая от характера окисляемых веществ и условий инкубации пробы.

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Т.А.Краснова, Заслуженный эколог РФ, д.т.н., профессор,
Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г.Кемерово

Сама идея мембранного разделения заимствована у природы, которая за миллионы лет эволюции живых организмов создала наиболее универсальный и совершенный метод транспорта и разделения с помощью полупроницаемых мембран. Современные мембранные методы подразделяются на электромембранные (электродиализ с ионообменными мембранами, электроионирование) и баромембранные (обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация). Оба процесса основываются на внешней движущей силе для поддержания непрерывного процесса разделения. В электромембранных процессах в качестве движущей силы используется градиент электрического потенциала, в баромембранных - гидравлическое давление. Разделение смесей мембранными методами в отличие от широко применяемых в практике методов проводится без фазовых превращений и обычно при температуре окружающей среды. Применяемая в мембранных методах аппаратура проще, компактнее, дешевле, а сам процесс более экономичен, менее энергоемок по сравнению с другими, практически безреагентен, позволяет создать замкнутые автоматизированные циклы производств, возвратить в производство обессоленную воду и ценные компоненты стоков. Установлено, что мембранные методы — самые экологичные из всех методов разделения смесей.

В основе всех электромембранных процессов лежит электродиализ- перенос ионов через мембраны под действием градиента потенциала. В зависимости от применяемого набора мембран, использования вынужденной или свободной конвекции, а также использования диалитического, либо осмотического потока раствора через мембрану

электромембранные процессы подразделяют на: электродиализ, электросорбцию, транспортное обеднение, непрерывный ионный обмен, реакцию обмена, электрофорез, процесс БАЖК (БАЖК – аббревиатура, отражающая направление основного потока барьер – анолит – жидкость – католит), электроосаждение (электрогравитация) и электроосмос. Типичные примеры использования мембран в электромембранных процессах:

Тип мембран	Процесс
Только катионообменные	Непрерывный катионный обмен Электроосаждение
Только анионообменные	Непрерывный анионный обмен
Катионо- и анионообменные	Электродиализ Реакция обмена Электросорбция
Катионообменные и нейтральные	Транспортное обеднение
Катионо-, анионообменные и нейтральные	Процесс БАЖК
Нейтральные мембраны и фильтры	Электрофорез

Каждый из приведенных электромембранных процессов можно применить к большому числу задач разделения.

Современные теоретические представления о механизме электродиализа базируются на принципах термодинамики необратимых процессов. Электродиализ является сложным процессом, в котором сочетаются явления электролиза, диализа и электроосмоса. Он основан на способности ионообменных мембран избирательно пропускать катионы и анионы. Указанное свойство ионообменных мембран объясняется тем, что в области разбавленных растворов высокая концентрация фиксированных ионов в ионообменных мембранах препятствует проникновению из раствора в мембрану ионов, одновременно заряженных с фиксированными. Поэтому в разбавленных

растворах ионообменные мембраны проницаемы только для противоионов. Ионообменные мембраны представляют собой ионообменный материал, имеющий форму гибких листов и пластин. Гетерогенные мембраны — композиция тонкодисперсного порошка ионита с пластичным полимером. Ионит и полимер образуют две непрерывные фазы. Роль полимера сводится к фиксации частиц, которые обеспечивают однополярную проводимость системы.

По виду переносимых ионов различают следующие мембраны. Катионитовые мембраны содержат отрицательно заряженные фиксированные группы и поэтому ток через эти мембраны переносится преимущественно катионами. Анионитовые мембраны имеют положительно заряженные фиксированные группы и пропускают предпочтительно анионы. Универсальные мембраны проницаемы для ионов одного знака заряда независимо от его величины. В зарядселективных мембранах ток переносится преимущественно ионами определенного знака и определенной величины заряда.

Биполярные мембраны состоят из двух слоев — катионитового (К) и анионитового (А). Иногда между ними помещают третий слой, который играет роль катализатора реакции диссоциации воды. Если такие мембраны включать так, чтобы ток был направлен от анионитового слоя к катионитовому (А→К), то их можно использовать в качестве генераторов ионов водорода и гидроксида. Через полубиполярные мембраны ток переносится в основном тремя видами ионов: противоионами основной мембраны (катионо- или анионообменной) и ионами водорода и гидроксида, генерируемыми на границе раздела основной мембраны и модифицирующего слоя.

По типу фиксированных ионов различают следующие монополярные мембраны (в скобках указана природа фиксированного иона): сильнокислотные ($-\text{SO}_3^-$); слабокислотные ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_4$); сильноосновные $\equiv\text{N}^+$; слабоосновные $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$ и др.; амфотерные (содержат кислотные и основные группы различной силы).

Таблица 1

Свойства отечественных ионообменных монополярных мембран

Физико-химические показатели	Марка мембран							
	анионитовые				катионитовые			
	МА-40	МА-41	МА-41Л	МА-43Л	МК-40	МК-40Л	МК-41	МК-42
Ионогенная группа	$\equiv N^+$ -	$N^+(CH_3)_3$	$-N^+(CH_3)_3$	$-C_5H_4N^+(CH_3)$	- SO ₃ H	- SO ₃ H ₂	-PO ₃ H ₂	COOH
Марка ионита	ЭДЭ-10П	АВ-17	АВ-17	АВ-23	КУ-2	КУ-2	КФ-1	КБ-4
Содержание ионита, %	55	65	60	60	65	60	65	60
Армирующая ткань	Капрон	Капрон	Лавсан	Лавсан	Капрон	Лавсан	Капрон	Капрон
Прочность при разрыве в набухом состоянии, кгс/см ²	130	130	120	120	130	120	130	130
Изменение размеров при набухании, %								
по длине	8±2	8±2	5±3	5±3	8±2	5±3	7±2	8±2
по толщине	30±5	30±5	30±10	40±10	30±5	40±10	30±5	30±5
Электрическое сопротивление в растворе с С (NaCl)=0,6 моль/дм ³ :								

Продолжение таблицы 1

поверхностное, Ом	12	20	30	25	12,5	12	20	10
удельное, Ом·см	240	350	450	300	220	260	350	225
Селективность	0,92	0,96	0,96	0,95	0,96	0,96	0,96	0,93
Удельная электропроводность, 10^{-3} (Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) в растворах с С (1/z* X)=0,1 моль/дм 3								
NaCl	5,8	2,3	-	3,3	3,9	-	3,7	-
CaCl $_2$	4,8	3,3	-	3,5	1,4	-	0,2	-
MgCl $_2$	5,5	2,9	-	2,8	1,6	-	0,1	-
MgSO $_4$	0,9	2,2	-	-	1,4	-	0,1	-
HCl	10,4	5,3	-	6,3	33,0	-	3,4	-
H $_2$ SO $_4$	1,8	2,5	-	4,3	23,0	-	2,9	-
NaOH	2,0	4,8	-	8,0	4,1	-	2,3	-
Рабочий диапазон pH	1-14	1-14	1-7	1-7	1-14	1-7	7-14	

Продолжение таблицы 1

Физико-химические показатели анионитовых мембран	МАК-2	МАК-6	МАК-8	МАЛ-2	МАЛ-6	МАЛ-8
Ионогенная группа	$N^+(CH_3)_3$	$-N^+R_3$	$\begin{matrix} < N^+R_3 \\ < N^+R_3 \end{matrix}$	$N^+(CH_3)_3$	$-N^+R_3$	$\begin{matrix} < N^+R_3 \\ < N^+R_3 \end{matrix}$
Армирующая ткань	капрон	капрон	капрон	лавсан	лавсан	лавсан
Селективность	0,95	0,95	0,95	0,95-0,96	0,95-0,96	0,95-0,96
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	120-140	110-130	110-130	200-250	180-220	180-220
Набухаемость по толщине, %	-	-	-	-	-	-
Толщина в набухом состоянии, см	-	-	-	-	-	-
Размеры сухой мембраны, см	100x50	100x50	100x50	100x50	100x50	100x50
Набухаемость по площади, %	108	108	108	103	103	103

Мембраны, содержащие сильнокислотные группы, применяют в широком диапазоне рН как катионообменные. Слабокислотные группы хорошо диссоциированы только в области высоких значений рН, поэтому их используют как катионообменные только в щелочных растворах. Сильноосновные мембраны содержат либо четвертичные амины, либо пиридиновые группы, они функционируют как анионообменные в широком диапазоне значений рН..

Слабоосновные группы диссоциируют только в области низких значений рН, поэтому мембраны, содержащие эти группы, применяют преимущественно в кислых растворах.

По характеру поверхности различают мембраны гладкие, профилированные и ворсистые. Профилируя поверхность мембран, можно располагать их на фиксированном расстоянии друг от друга, турбулизовать или направлять определенным образом поток раствора вдоль поверхности мембраны, улучшать их сорбционные характеристики. Наибольшей удельной поверхностью (отношением действительной поверхности к проектируемой на параллельную плоскость) обладают мембраны, на поверхность которых нанесены ионообменные волокна (ворсистые мембраны, или мембраны типа «щетка»).

Таблица 2

Свойства отечественных биполярных мембран

Физико-химические показатели мембран	Марка мембран			
	МБ-1	МБ-2	МБ-3	МБ-4
Марка монополярных мембран	МК-40; МА-40	МК-40; МА-41	МК-41; МА-41	МК-41; МА-43
Размеры, 10^{-3} м	450 x 1420			
Толщина, 10^{-3} м	0,5	0,5	0,5	0,5
Изменение размеров при набухании, %				
по длине	3	3	3	3

Продолжение таблицы 2

по толщине	20	20	20	20
Электрическое сопротивление, не более:				
поверхностное, Ом	20	20	20	20
удельное, Ом·см	300	300	300	300
Число переноса, доли, в растворе:				
с $C(\text{NaOH})=0,5$ моль/дм ³	0,20	0,16	0,01	0,01
с $C(\text{HCl})=0,5$ моль/дм ³	0,02	0,01	0,23	0,21
Падение напряжения на мембране, В	12,7	12,9	1,22	1,91

Отечественной промышленностью освоен выпуск мембран: МК-40, МК-40Л, МК-41, МК-42, МНК, МК-100М, МА-40, МА-41, МА-41Л, МБ-1, МБ-2, МБ-3, МБ-4 (табл. 1, 2).

Основными свойствами набухших мембран является электропроводность, числа переноса, селективность и проницаемость растворителя. Наиболее существенное влияние на электропроводность мембран оказывает их емкость. При увеличении содержания ионита электропроводность растет. Электропроводность ионообменных мембран не является величиной постоянной. В зависимости от природы, температуры, рН и концентрации равновесного раствора электропроводность мембран изменяется на порядок. Электропроводность мембран, особенно гетерогенного типа, зависит от концентрации внешнего раствора. С ее увеличением возрастает количество внедренных в объем мембраны переносчиков тока, что приводит к росту электропроводности. Однако в некоторых случаях сопротивление мембран по мере роста концентрации электролита возрастает, что связывают с обезвоживанием мембран в концентрированных растворах. Под

числом переноса понимают долю тока, переносимую данным видом иона. Число переноса зависит от концентрации электролита по обе стороны мембраны, плотности тока, скорости движения раствора вдоль мембран и турбулентности потока. С ростом градиента концентрации числа переноса через мембрану уменьшаются. Селективность мембран – величина, характеризующая увеличение числа переноса противоионов в системе с мембраной по сравнению с величиной для свободного раствора. Механизм селективности объясняет теория мембранного равновесия (исключения) Доннана. Согласно основным положениям теории Доннана перенос электричества анионами в мембране, содержащей в своей структуре отрицательные ионы, выражается величинами, близкими к нулю, а числа переноса катионов должны быть близки к единице. Для оценки избирательности мембран по отношению к определенным видам ионов используется характеристика "специфическая селективность" Р. Большинство сульфокатионитовых мембран с ионообменной емкостью > 1 моль/кг избирательно проницаемы для двухзарядных ионов ($P > 1$). Анионитовые мембраны, как правило, избирательно проницаемы для однозарядных ионов. Существует ряд способов изменения селективности мембран по отношению к однозарядным ионам: уменьшение емкости мембран; введение в мембрану реагента, имеющего специфическое сродство к определенным ионам; химическая модификация мембран реагентами, содержащими функциональные группы с более низкой степенью диссоциации, чем группы мембран, или противоположно заряженные по отношению к заряду фиксированных групп мембраны; нанесение на мембрану пленки, обладающей низкой проницаемостью к двумзарядным ионам; нанесение на мембрану заряженного или незаряженного водорастворимого полимера, химически не связанного с мембраной; обработка растворами поверхностно-активных веществ. В результате модифицирования повышается избирательная проницаемость мембран по отношению к однозарядным ионам. Величина специфической селективности лучших образцов модифицированных мембран достигает 0,2 –

0,3. При протекании электрического тока через мембрану вместе с противоионами и коионами переносится и растворитель.

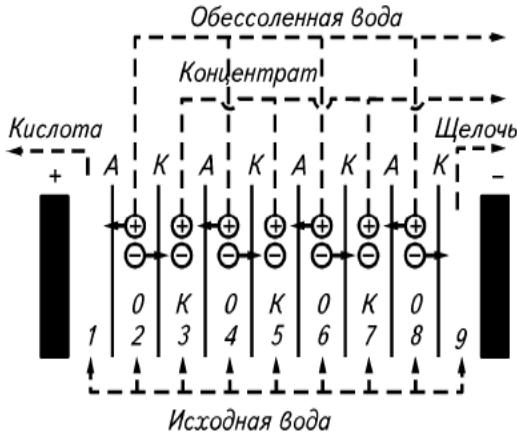


Рис.1. Схема многокамерного электродиализатора с катионо (К)- и анионо (А)-обменными мембранам

Электроосмотическая проницаемость мембран практически не зависит от плотности тока и температуры, но зависит от гидратации противоиона; чем больше гидратирован противоион, тем выше электроосмотическая проницаемость мембран. С ростом концентрации раствора осмотическая проницаемость гомогенных мембран уменьшается, у гетерогенных – практически не меняется. Чем более ярко выражена гетерогенность и чем больше влагоемкость мембран, тем значительнее поток электролита через мембрану.

Сущность обработки растворов электродиализом в многокамерном аппарате заключается в том, что под действием электрического поля катионы и анионы электролита мигрируют соответственно через катионо- и анионообменные мембраны по направлению к катоду и аноду (рис 1). Перенос электролитов осуществляется из четных камер в нечетные. Миграции катионов из нечетных камер в четные препятствуют анионитовые, а миграции анионов – катионитовые мембраны. Таким образом, в четных камерах происходит деминерализация раствора, в нечетных - его концентрирование. В результате

исходный раствор можно разделить на 2 потока – обессоленный (дилуат) и концентрированный (рассол). В электродных камерах будет происходить разряд соответствующих ионов, при этом в катодной камере раствор подщелачивается, в анодной – подкисляется. Эффективность электродиализа зависит от свойств применяемых мембран.

Следует отметить, что в многокамерном электродиализаторе происходит несколько процессов переноса.

Перенос противоиона составляет главное содержание электрического движения ионов в процессе; противоионы в результате электроосмоса переносят с собой определенное количество воды.

Перенос одноименных ионов относительно мал, он зависит от качества ионитовых мембран и от концентрации рассола. С одноименными ионами вода также переносится электроосмотически.

Диффузия электролита происходит из рассольной в обессоливающую камеру, так как существует большой градиент концентрации солей. С диффузией электролита также связан перенос воды.

Перенос воды благодаря осмосу происходит из камер обессоливания, где концентрация раствора низкая, в рассольные камеры, где концентрация выше.

Одним из факторов, наиболее мешающих процессу электродиализа, является концентрационная поляризация мембран. Сущность концентрационной поляризации заключается в том, что на границе раздела различных фаз при плотностях тока выше предельного значения происходит сдвиг ионного равновесия в сторону диссоциации воды. Причиной возникновения поляризационных явлений на границе раздела мембрана – раствор является различие чисел переноса в свободном растворе и мембране. Так, числа переноса ионов в растворе составляют 0,4 – 0,6, а мембране – 0,96 – 0,99. Поэтому при прохождении тока одно и то же количество электричества переносит из раствора в примембранный слой приблизительно в два раза меньше ионов, чем оно переносит из этого же слоя через мембрану в рассольную камеру. При этом концентрация электролита в примембранном слое снижается. При малых

плотностях тока электрический перенос ионов электролита невелик и градиенты концентраций почти целиком невелируются диффузионными процессами. С увеличением плотности тока электрический перенос значительно возрастает и не компенсируется диффузией электролита. В результате этого концентрация солевых ионов в диффузионном слое может снизиться до нуля. В этих условиях диффузионный поток ионов достигает своего предельного значения и далее возрастать не может. В этом случае достигается состояние предельной поляризации и через мембраны проходит предельный ток. В переносе тока начинают принимать участие ионы водорода и гидроксид – ионы. С увеличением плотности тока относительный перенос ионов воды возрастает, так как концентрация солевых ионов продолжает уменьшаться, а концентрация ионов водорода и гидроксид – ионов поддерживается постоянной, благодаря смещению ионного равновесия в сторону диссоциации воды.

Поляризация в значительной степени зависит от гидродинамических условий и физико-химических свойств обрабатываемого раствора и мембран. В зависимости от критерия Рейнольдса течение в каналах может быть ламинарным или турбулентным, а профили скоростей "развивающимися" или полностью выраженными. Далее картина может быть изменена за счет геометрии каналов или под воздействием промоторов турбулентности (специальных вставок, осадений, засорений и т.д.) в каналах. Поляризация может быть существенно ослаблена путем повышения скорости потока в камерах или путем помещения в камерах турбулизаторов, способствующих пополнению диффузионных слоев ионами соли по механизму конвекции.

Конструкции электродиализаторов можно свести к двум основным типам – рамочным и лабиринтно - листовым. Электродиализаторов, которые не могут быть отнесены ни к одному из указанных типов, существует немного. Это аппараты особой конструкции: винтовые, спиральные и некоторые другие. В лабиринтно – листовых электродиализаторах прокладки составляют единое целое с корпусной рамкой и обычно имеют отходящие от стенок "языки". В аппаратах

рамочного типа прокладки образуют внешние стенки камеры, куда вкладывается сепаратор – турбулизатор. Сепараторы представляют собой пространственно профилированные листы или сетки, конфигурация которых должна быть такой, чтобы наряду с поддержкой мембраны осуществлялась турбулизация потока жидкости при минимальном экранировании поверхности мембран. В каждом электродиализаторе можно выделить несколько общих конструктивных элементов: прижимные плиты, электродные камеры с электродами, мембраны, прокладки между мембранами, коллекторы для подвода и отвода обрабатываемых жидкостей.

Прижимные плиты, являясь несущими конструкциями электродиализаторов, должны быть жесткими и прочными. Плиты изготавливаются из стали или чугуна с химической защитой их поверхности, а также стеклопластиков на основе эпоксидных, полиэфирных и эпоксидно-фенольных смол.

Электроды, применяемые в электродиализаторах, должны обладать высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью, механической прочностью и низкой стоимостью. В качестве катода в электродиализаторах используют нержавеющие стали, железо, никель, графит. Значительно сложнее выбрать материал для изготовления анода. В практике в качестве анодов используют платинированный титан, графит, титаноокисные материалы. Однако платинированный титан дорог и менее доступен, чем графит и титан. Основным недостатком графитовых электродов является их износ, обусловленный неравномерным распределением тока и выделением кислорода внутри пор. Для повышения стойкости графитовые электроды пропитывают различными материалами – лаками, смолами, полимеризующимися маслами. В последнее время получили распространение титано-окисные электроды: $Ti-MnO_2$, $Ti-PbO_2$, $Ti-RuO_2$.

Электродиализные установки разделяются на прямоточные, циркуляционные порционного типа и непрерывного действия, одноступенчатые и многоступенчатые, с рециркуляцией одного или нескольких рабочих потоков, а также подпиткой одного или нескольких контуров и отводом части отработанного раствора (рис. 2).

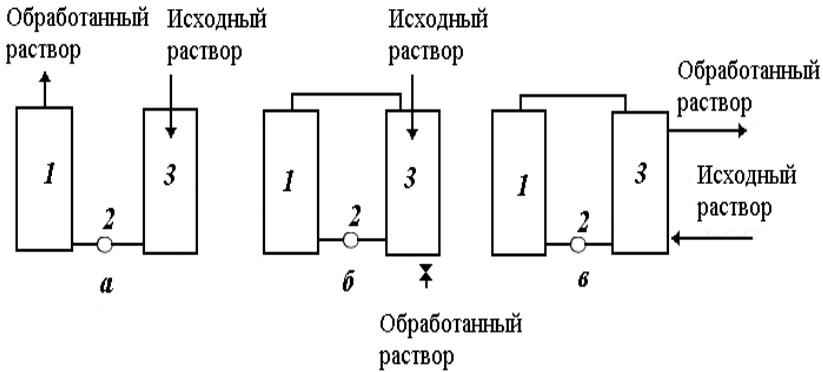


Рис.2 Гидравлические схемы включения электродиализатора: 1 - электродиализатор; 2 - насос; 3 - бак.

В проточных ЭДУ обрабатываемая вода проходит через электродиализаторы последовательно или параллельно, и солесодержание ее снижается от исходного до заданного за один проход (непрерывный процесс). Степень снижения солесодержания является простой функцией длительное пребывания воды в электродиализаторах и силы приложенного электрического тока.

Преимущества схемы: неограниченная пропускная способность ЭДУ; минимальная протяженность трубопроводов; минимальное количество запорно-регулирующих устройств и контрольно-измерительной аппаратуры; оптимальные условия работы электродиализных аппаратов; минимальный расход электроэнергии; наилучшие условия работы мембран, простота автоматизации процесса.

Недостатки: изменение исходного солесодержания обрабатываемой воды или ее температуры требует соответствующего регулирования всего технологического процесса; работа ЭДУ чувствительна к изменению расхода; увеличение сопротивления мембран и снижение их селективности выводит ЭДУ из строя.

Проточные электродиализные установки могут быть одноступенчатыми или многоступенчатыми. Одноступенчатые состоят из одного или нескольких электродиализаторов,

гидравлически соединенных между собой параллельно, многоступенчатые - на каждой ступени имеют по одному или несколько параллельно соединенных электродиализаторов. Сами ступени последовательно соединяются между собой питающими их коммуникациями. В каждом электродиализаторе питание однородных камер может быть как параллельным, так и последовательным. Последовательное питание серий параллельно соединенных камер обессоливания увеличивает производительность аппарата и уменьшает осадкообразование на мембранах. Так как по мере обессоливания жидкости критическая скорость потока увеличивается, то определенные преимущества имеют многоступенчатые установки, в которых на каждой ступени число камер убывает. Обессоливаемый раствор проходит через ступени последовательно, и скорость его по мере обессоливания увеличивается. Таким образом, во всех камерах сохраняются оптимальные условия для проведения процесса обессоливания. В ряде случаев наиболее рационально соединение камер обессоливания (или пакетов) последовательно, а камер концентрирования - параллельно.

В циркуляционных (порционных) ЭДУ определенный объем частично обессоленной воды забирается насосом из бака дилюата и перекачивается через мембранный электродиализный аппарат обратно в бак до тех пор, пока не будет достигнута необходимая степень обессоливания. Одновременно в другой циркуляционной системе с помощью второго насоса (рассольного) осуществляется циркуляция рассола через концентрирующие камеры электродиализатора. Сброс рассола производится непрерывно или периодически до достижения произведения растворимости содержащихся в нем солей ($CaSO_4$).

Преимущества схемы: изменение солесодержания исходной воды или ее температуры влияет только на пропускную способность ЭДУ; изменение расхода воды в циркуляционных системах несущественно для технологического процесса; изменение свойств мембран влияет только на съем соли.

Недостатки: требуется большое количество трубопроводов и запорно-регулирующей арматуры; требуются

насосы большей мощности и соответственно больший расход электроэнергии; мембраны никогда не работают в условиях равновесия; плотность тока в электродиализном аппарате непрерывно меняется; процесс трудно контролируется.

В циркуляционных ЭДУ непрерывного действия часть исходной воды непрерывно смешивается с частью неполностью обессоленной воды (дилюата), смесь проходит через электродиализатор и подается потребителю или в резервуар очищенной воды. Рассол непрерывно продувается или циркулирует и концентрируется до допустимых пределов.

Преимущества схемы: обеспечивается непрерывный выход обессоленной воды (дилюата); можно обрабатывать воду практически любого солевого содержания; мембраны работают при одних и тех же условиях равновесия; изменения в процессе легко контролируются, а сам процесс легко автоматизируется; установки просты в эксплуатации.

Недостатки: наибольший расход электроэнергии; циркуляционные системы «дилюат - рассол» имеют различные расходы воды; скорость потока дилюатной системе выше, чем в предыдущих схемах.

Для оптимально решения конкретных задач используют разное взаимное включение аппаратов.

Нами исследована возможность очистки и утилизации минеральных и органоминеральных сточных вод химической промышленности с целью создания безотходных производств на основе электромембранных процессов.

Общим принципом создания безотходного производства является цикличность материальных потоков. Важнейшие из них – замкнутые водооборотные циклы, которые формируют производственную систему по аналогии с природным круговоротом воды. При этом водоснабжение и очистка сточных вод должна рассматриваться как единая система водного хозяйства предприятий. Методы очистки, в свою очередь, должны обеспечивать одновременное извлечение и утилизацию примесей, а также получение воды требуемого качества при минимальных материальных и энергетических затратах.

На всех химических предприятиях имеются в значительных количествах маломинерализованные конденсаты, загрязненные отдельными технологическими примесями. При очистке таких сточных вод может быть полезен электродиализ, обладающий рядом неоспоримых достоинств, позволяющий создать замкнутые автоматизированные циклы производств и практически избежать вторичных загрязнений.

Нами выполнен комплекс исследований по созданию на основе электродиализа безотходных технологий глубокой очистки производственных конденсатов с целью повторного использования продуктов переработки.

Щелочные конденсаты производства каустической соды содержат $0,017 - 1,05 \text{ г/дм}^3$ минеральных примесей, что превышает нормы для возвратного конденсата по щелочности в 300 раз, по содержанию солей жесткости и хлорид - ионов, соответственно, в 312 и 23 раза, рН – в 1,7 раз.

Экспериментальные исследования проводили с использованием электродиализатора лабиринтного типа, который работал в потенциостатическом режиме.

Изучено влияние гидравлической схемы соединения рабочих камер напряжения на электродах аппарата, производительности тракта обессоливания, кратности обмена рассола, температуры и концентрации исходного конденсата, концентрации рассола на эффективность переработки щелочного конденсата. Расход конденсата на промывку электродных камер – $5,56 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$. Во всех опытах (кроме специально оговоренных случаев) производительность по обессоленной воде – $8,34 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$, температура исходного конденсата - 25°C , напряжение на электродах аппарата – 9 В. Объем рассола – 2 литра. Продолжительность обработки – 1 ч.

Результаты исследований (частично) представлены на рис. 3 и табл. 3, 4.

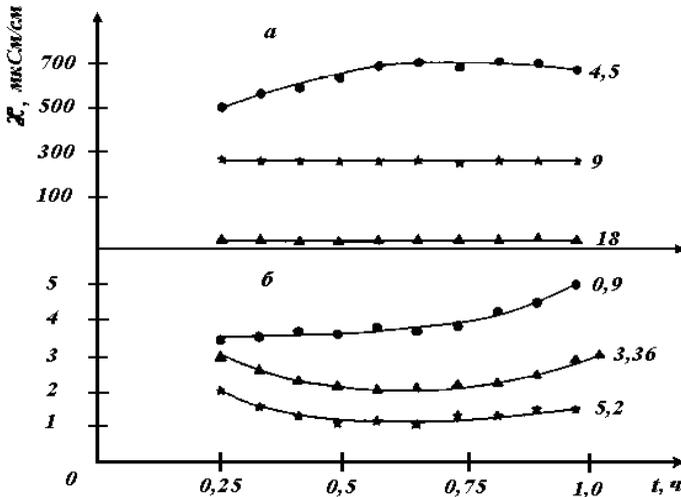


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности дилуата от напряжения на электродах аппарата (а) и кратности обмена рассола (б). Цифры у кривых соответствуют напряжению и кратности обмена

Установлены основные закономерности процесса глубокого обессоливания маломинерализованных конденсатов и выбран режим проведения процесса.

С целью определения максимальной концентрации рассола изучено влияние обратной диффузии электролита на качество обессоленного конденсата при работе в рекомендованном режиме. Установлено, что обратная диффузия не оказывает заметного влияния вплоть до концентрации минеральных веществ в рассоле 4 г/дм^3 . При этом получается дилуат, равноценный по качеству бидистилляту (рис. 2). Дальнейший рост концентрации рассола приводит к снижению глубины обессоливания за счет обратной диффузии.

Таблица 3

Влияние температуры и концентрации исходного конденсата на эффективность переработки

Режим работы установки				Показатели качества исходного, обессоленного (числитель) и концентрированного (знаменатель) конденсата						
Суммарное содержание минеральных примесей, г/дм ³	Сила тока (ср), А	Температура, °С	Кратность обмена рассола	Удельная электропроводность, 10 ² мксм/м	рН	Щелочность, мкмоль/дм ³	Жесткость, мкмоль/дм ³	Содержание хлор-ионов, мг/дм ³	Окисляемость, мгО ₂ /дм ³	Нефтепродукты, мг/дм ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Исходный конденсат				1216	11,71	5200	1250	64	2,20	0,011
0,297	0,13 4	20	4,5	$\frac{1933}{22387}$	$\frac{10,6}{12}$	$\frac{400}{10000}$	$\frac{470}{2030}$	$\frac{30,0}{98,0}$	$\frac{1,59}{2,81}$	$\frac{0,008}{0,014}$
0,297	0,14 1	30	4,5	$\frac{80,7}{23520}$	$\frac{10,3}{12,1}$	$\frac{1000}{23500}$	$\frac{210}{2290}$	$\frac{21,3}{106,7}$	$\frac{1,32}{3,08}$	$\frac{0,006}{0,016}$
0,297	0,14 8	40	4,5	$\frac{32,1}{24000}$	$\frac{9,69}{12,2}$	$\frac{отс}{2000}$	$\frac{170}{2330}$	$\frac{14,2}{113,8}$	$\frac{1,06}{3,34}$	$\frac{0,004}{0,018}$
0,297	0,15 1	50	4,5	$\frac{11,0}{2421}$	$\frac{7,5}{12,2}$	$\frac{отс}{10400}$	$\frac{отс}{2500}$	$\frac{7,1}{120,9}$	$\frac{0,82}{3,58}$	$\frac{0,002}{0,020}$

Продолжение таблицы 3

0,297	$\frac{0,15}{5}$	60	4,5	$\frac{5,0}{2427}$	$\frac{7,4}{12,2}$	$\frac{отс}{10400}$	$\frac{отс}{2500}$	$\frac{0,7}{127,3}$	$\frac{0,41}{4,00}$	
Исходный конденсат				4,88	10,9	800	100	10	4,55	
0,044	$\frac{0,03}{2}$	20	4,5	$\frac{1,25}{5835}$	$\frac{7,25}{11,30}$	$\frac{50}{10350}$	$\frac{отс}{2500}$	$\frac{следы}{25}$	$\frac{2,20}{7,72}$	
Исходный конденсат				2578	12,0	10000	750	71	2,28	
0,486	0,21	20	3,9	$\frac{2446}{51812}$	$\frac{11,00}{12,36}$	$\frac{200}{10200}$	$\frac{отс}{1875}$	$\frac{17}{151}$	$\frac{0,91}{3,80}$	
Исходный конденсат				5650,2	12,39	24800	375	49,7	2,35	
1,05	0,49	20	4,5	$\frac{31227}{82938}$	$\frac{12,11}{12,62}$	$\frac{400}{10000}$	$\frac{отс}{937}$	$\frac{28,4}{81,6}$	$\frac{1,14}{4,10}$	

Продолжение таблицы 3

Режим работы установки					Степень обессоливания, $\frac{\alpha_{исх}}{\alpha_{об}}$	Степень концентрирования, $\frac{C_{кон}}{C_{исх}}$
Суммарное содержание минеральных примесей, г/дм ³	Сила тока (ср), А	Температура, °С	Кратность обмена рассола			
Исходный конденсат						
0,297	0,134	20	4,5	6,3	1,81	
0,297	0,141	30	4,5	15	1,88	
0,297	0,148	40	4,5	37,9	1,93	
0,297	0,151	50	4,5	110	1,97	
0,297	0,155	60	4,5	$\frac{0,002}{0,020}$	243	
Исходный конденсат					0,021	
0,044	0,032	20	4,5	$\frac{0,01}{0,037}$	39,04	
Исходный конденсат					0,0123	
0,486	0,21	20	3,9	$\frac{0,006}{0,021}$	10,54	
Исходный конденсат					-	
1,05	0,49	20	4,5	-	1,55	

Таблица 4

Влияние концентрации и температуры исходного конденсата на экономические показатели работы установки

<i>Суммарное содержание минеральных примесей, г/дм³</i>	<i>Температура, °С</i>	<i>Выход по току, %</i>	<i>Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/м³</i>
0,044	23	0,62	0,097
0,044	50	0,65	0,109
0,297	23	0,85	0,54
0,297	50	0,91	0,54
0,486	23	0,90	0,76
1,05	23	0,77	0,99

Однако в пределах концентрации рассола 4-7 г/дм³ возможно получение воды, равноценной дистилляту. При последующем увеличении содержания примесей в камерах концентрирования качество дилуата в целом, продолжает снижаться и при достижении в рассоле концентрации минеральных веществ 20 г/дм³ остаточное содержание примесей в обессоленном конденсате – 0,02 г/дм³. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что вплоть до концентрации минеральных примесей в рассоле 0,2 моль/дм³ можно достаточно эффективно очищать щелочные стоки.

На основании комплекса исследований была разработана не имеющая аналогов технология глубокого обессоливания маломинерализованных щелочных конденсатов, с одновременным концентрированием минеральных примесей, выданы данные на проектирование промышленной установки (на основе реконструированной промышленной установки ЭДУ – 400 – 2Ц), выполнен проект и смонтирована установка в цехе производства каустической соды (ОАО "Химпром").

Проведены непрерывные промышленные испытания разработанной технологии в течение 6 мес. В процессе эксплуатации не зарегистрировано нарушений в работе электрической (реконструированной) и гидравлической схем

установки. Установка работала стабильно, ток изменялся в интервале 1-3 А. В зависимости от исходного содержания примесей, удельное сопротивление дилуата изменялось в пределах 2-16 кОм·м, а рН – 7,0-7,6 (табл. 5). Работа установки характеризовалась выходом по току 0,62-0,8 и расходом электроэнергии – 0,11-0,5 кВт·ч/м³ при производительности 4,17·10⁻³ м³/с (15 м³/ч). По всем показателям дилуат отвечал требованиям на возвратный конденсат и направлялся на ТЭЦ.

Рассол, содержащий до 7 г/дм³ примесей, использовался в этом же цехе для приготовления рассолов. Технология является безотходной по материальным потокам (коэффициент безотходности – 99,9 %). Кроме того, возвращается 4800 Гкал/год тепла, которое используется для производственных нужд. Установка принята в эксплуатацию. Впервые в практике электродиализа показана возможность использования для глубокого обессоливания серийно выпускаемых безнасадочных электродиализаторов после незначительной реконструкции промышленной установки.

На основании результатов систематических исследований разработана технология очистки условно чистой воды коксохимического завода, которая образуется в процессе прохождения технической воды через теплообменные аппараты. Количественный и качественный состав примесей (мг/дм³): CN⁻ - 0,01-0,03; CNS⁻ - 0,03-0,04; NH₃ – 3,7-4; фенолы – 0,05-0,06; пиридиновые основания – 0,1-0,3; сухой остаток – 279-300; жесткость (ммоль/дм³) – 2,3-3,6; ХПК (мгО₂/дм³) – 10-30; удельная электропроводность – 520-560·10² мкСм/м.

Установлены основные закономерности процесса. Рекомендован режим очистки.

Таблица 5

Результаты непрерывных промышленных испытаний технологии переработки конденсата сокового пара производства каустической соды. Температура конденсата 40-50°C

Производительность, $10^3 \text{ м}^3/\text{с}$	Напряжение, В	Сила тока, А	Данные анализа рабочих растворов										
			Исходный конденсат				Диллюат				Рассол		
			$\alpha \cdot 10^2$, мкСм/м	pH	Ca^{2+} , мкмоль/дм ³	Cl^- , мг/дм ³	$\alpha \cdot 10^2$, мкСм/м	pH	Ca^{2+} , мкмоль/дм ³	Cl^- , мг/дм ³	pH	Ca^{2+} , мкмоль/дм ³	Cl^- , мг/дм ³
4,2	800	2,0	67,5	11,1	отс	7,1	7,6	7,62	отс	0,7	12,6	отс	198
4,2	750	1,9	67,5	11,1	отс	7,1	8,8	7,65	отс	0,7	12,6	отс	200
4,2	800	1,9	50,2	10,9	100	10	6,1	7,58	отс	отс	12,4	3000	310
4,2	750	1,8	36,1	10,6	отс	отс	4,3	7,51	отс	отс	12,1	отс	отс
2,7	700	1,6	40,4	10,3	100	10	5,2	7,56	отс	отс	11,62	2080	200
2,7	700	1,7	67,5	11,1	отс	7,1	6,0	7,58	отс	отс	12,44	отс	149
2,7	650	1,5	48,8	10,9	отс	7,1	4,9	7,55	отс	отс	12,22	отс	150
2,7	650	1,3	36,1	10,6	отс	отс	1,8	7,30	отс	отс	11,92	отс	отс
2,2	700	1,8	95,0	11,3	отс	14	4,8	7,54	отс	отс	12,62	отс	226
2,2	650	1,6	67,5	11,1	отс	7,1	2,8	7,45	отс	отс	12,31	отс	110

Продолжение таблицы 5

2,2	600	1,3	40,4	10,3	100	10	3,1	7,46	отс	отс	11,5	1600	160
2,2	700	1,5	36,1	10,6	отс	отс	0,7	7,05	отс	отс	11,8	отс	отс
1,6	650	1,3	67,5	11,1	отс	7,1	2,5	7,44	отс	отс	12,33	отс	92
1,6	600	1,0	48,8	10,9	отс	7,1	1,2	7,22	отс	отс	12,02	отс	93
1,6	600	1,0	4,04	10,3	100	10	1,4	7,25	отс	отс	11,31	1290	130
1,6	650	1,1	36,1	10,6	отс	отс	0,6	7,05	отс	отс	11,71	отс	отс

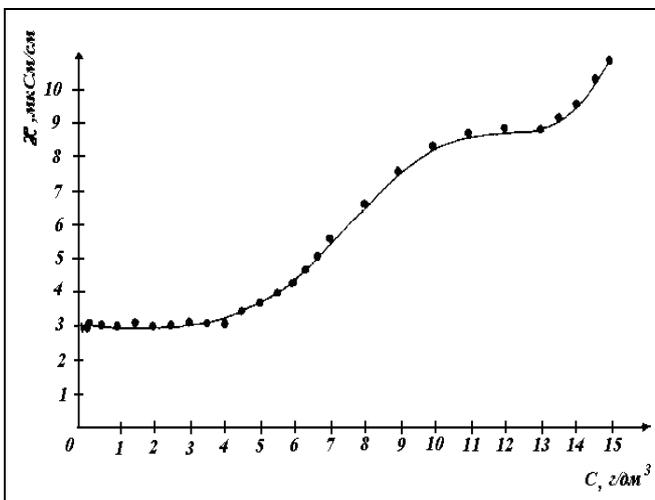


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности дилоата от содержания минеральных примесей в рассоле

Полученные данные (табл. 6) показывают, что при осуществлении процесса в рекомендуемом нами режиме получается дилуат, соответствующий по качеству воде, применяемой для охлаждения теплообменных аппаратов (СТП 113-03-40-85). Это свидетельствует о том, что применение электродиализа для переработки условно чистой воды позволит создать на коксохимических заводах систему оборотного водоснабжения с коэффициентом использования оборотной

воды $K_{об} = \frac{Q_{об}}{Q_{об} + Q_{св}} = 0,9$. Рассол может быть утилизирован путем добавления в аммиачную воду, получаемую при охлаждении коксового газа, которая затем технологически перерабатывается на аммиачных колоннах и обесфеноливающих скрубберах в целевые продукты.

Изменяя продолжительность переработки условно чистой воды, можно получить дилуат, соответствующий по качеству водопроводной воде, дистилляту и техническому конденсату. На основании экспериментальных данных был подсчитан удельный расход электроэнергии, необходимый для получения из условно чистой воды дилуата различного качества (табл. 7). Как следует из таблицы, энергетические затраты на процесс электродиализной переработки условно чистой воды незначительны. Технология является безотходной по материальным потокам. Расход электроэнергии на процесс 0,174-0,242 кВт·ч/м³ (табл. 7), следовательно, вторичный ущерб (за счет получения электроэнергии) незначителен. Следует отметить стабильность работы установки в течение всего периода исследований (6 месяцев).

Показатели качества дилуата: $\alpha = 0,9 \cdot 10^2$ мкСм/м, рН = 5,3-5,6; содержание примесей (мг/дм³): CN⁻ - 0,001-0,002; NH₃ - 0,3-0,45; фенолы - 0,01-0,02; жесткость - 7-9; пиридиновые основания отсутствуют.

Проведенная работа показала возможность и эффективность применения электродиализной переработки маломинерализованных вод с целью использования в оборотном водоснабжении.

Таблица 6

Материальный баланс

Приход			Расход		
Наименование компонента	кг/ч	%	Наименование компонентов	кг/ч	%
Условно чистая вода			1. Дилуат		
			а) вода	1136	99,99
			б) минеральные примеси	0,012	0,001
			2. Рассол		
а) вода	1250	99,995	а) вода	114	99,96
б) минеральные примеси (ср)	0,0625	0,005	б) минеральные примеси (ср)	0,051	0,04
CN	$2,5 \cdot 10^{-5}$		CN	0,19	
CNS	$5 \cdot 10^{-5}$		CNS	0,22	
NH ₃	0,0046		NH ₃	35,75	
фенолы	$7,5 \cdot 10^{-5}$		фенолы	0,44	
пиридиновые основания	$3,8 \cdot 10^{-4}$		пиридиновые основания	0,33	
Ca ²⁺	0,0573		Ca ²⁺	405,9	

При прохождении греющего пара через теплообменное оборудование технологических производств (выпарные аппараты, аппараты принудительной циркуляции и т.п.) образуются производственные конденсаты, которые подлежат возвращению на ТЭС. Конденсаты загрязнены отдельными технологическими примесями. Их содержание в возвратных конденсатах нормируется. На ТЭС конденсаты подвергаются дополнительной очистке с использованием активного угля, катионита в Н– форме и анионита в ОН– форме. В результате солесодержание возвратного конденсата снижается до 0,7 – 0,8 мг/дм³ (удельная электропроводность – порядка 1 мкСм/см) и он может быть использован в качестве питательной воды для

котлов. Одним из перспективных методов очистки производственных конденсатов, позволяющих исключить вторичные загрязнения, связанные с ионообменной технологией, является электродиализ.

Таблица 7

Зависимость качества дилюата от расхода электроэнергии на обработку условно чистой воды

<i>Дилюат равноценный</i>	<i>Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/м³</i>
Водопроводной воде летнего периода	0,174
Водопроводной воде зимнего периода	0,188
Дистилляту	0,218
Техническому конденсату	0,242

Работа по изучению возможности и эффективности очистки производственных конденсатов выполнялась на Кемеровской ТЭЦ. Экспериментальные исследования проводились на пилотной установке, включающей электродиализатор лабиринтного типа с мембранами МК-40 и МА – 41, который работал в режиме переменной полярности. Производительность установки варьировали в пределах $8,3 \cdot 10^{-7}$ до $6,9 \cdot 10^{-6}$ м³/с. Производственный конденсат, предварительно охлажденный до 40°С и очищенный от механических примесей на фильтре, загруженном антрацитом, поступал в электродиализатор тремя потоками: в тракты обессоливания, концентрирования и электродной промывки.

Изучено влияние производительности установки, напряжения постоянного тока на электродах аппарата, соотношения расхода по трактам обессоливания и концентрирования, продолжительности процесса и расхода на собственные нужды электродиализатора (электродную промывку).

Анализ полученных данных позволил установить следующие закономерности процесса. Продолжительность

установления в системе стационарного состояния в зависимости от производительности установки составляет 5 – 10 минут, на что указывает неизменное значение силы тока, проходящего через электродиализатор и стабильный качественный и количественный состав примесей в дилуате через 10 минут после включения установки. С увеличением напряжения (табл. 8) снижается содержание всех компонентов, но значительного изменения рН при этом не происходит. В наибольшей степени независимо от напряжения удаляются соли жесткости, аммиак, хлор– ион. Влияние напряжения наиболее выражено в интервале 70 - 80 В. Степень концентрирования с ростом напряжения изменяется незначительно. С увеличением производительности эффективность очистки снижается. Оптимальным является соотношение расходов дилуата и рассола 3:1, а дилуата и электродной промывки 10:1. В течение всего периода испытаний (3 месяца) установка работала стабильно, степень очистки конденсата в конце испытаний заметно не отличалась от её значения в начальный период. Осмотр установки после демонтажа показал отсутствие осадков на мембранах, цвет и физико-химические свойства использованных для очистки производственных конденсатов мембран остались практически неизменными.

На основании полученных данных была разработана и апробирована в производстве с использованием установки ЭОУ – 50 – 4/12,5 технология очистки производственных конденсатов, поступающих с предприятий на ТЭС.

Установлено, что установка ЭОУ – 50 – 4/12,5 не позволяет обеспечить эффективную очистку, что обусловлено конструктивными недоработками. Для очистки конденсатов рекомендована установка ЭДУ – 400 – 2Ц с усовершенствованной электрической схемой.

По результатам работы выданы данные на проектирование промышленной установки.

В процессе производства аммиачной селитры образуется так называемый конденсат сокового пара (к.с.п.), содержащий до 3 г/дм³ аммиака и до 3,8 г/дм³ аммиачной селитры. Для очистки к.с.п. в России и за рубежом применяется ионообменный метод, характеризующий рядом существенных

недостатков, к числу которых относятся: высокая строительная стоимость установок, необходимость периодической регенерации, связанной с затратами реагентов и обессоленной воды, необходимостью обезвреживания отработанных регенерационных растворов, образование большого количества сточных вод. Кроме того, применение ионообменной технологии для очистки к.с.п. исключает возврат в производство минеральных примесей, содержащихся в данном стоке. В связи с этим назрела необходимость разработки и внедрения в практику более экономичных и удобных в эксплуатации методов.

Таблица 8

Влияние напряжения на электродах аппарата на эффективность электродиализной очистки производственных конденсатов

Напряжение, В	Показатели качества исходного (числитель) и очищенного (знаменатель) конденсата									
	æ, мкСм/см	Ж, мкмоль/дм ³	Щ, мкмоль/дм ³	Cl ⁻ , мкг/дм ³	NO ₃ ⁻ , мкг/дм ³	Fe ³⁺ , мкг/дм ³	Cu ²⁺ , мкг/дм ³	окисл., мгО ₂ /дм ³	SiO ₃ ²⁻ , мкг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мкг/дм ³
	$\frac{10,2}{2,8}$	$\frac{27,7}{7}$	$\frac{58}{22}$	$\frac{0,12}{0}$	$\frac{0,1}{0,03}$	$\frac{162}{151}$	$\frac{20}{11}$	$\frac{1,42}{1,0}$	$\frac{733}{513}$	$\frac{2,9}{2,2}$
	$\frac{14,2}{2,7}$	$\frac{11}{3,9}$	$\frac{75}{21}$	$\frac{0,5}{0,07}$	$\frac{0,22}{0,17}$	$\frac{213}{191}$	$\frac{17}{9,0}$	$\frac{3,1}{1,3}$	$\frac{1163}{791}$	$\frac{3,3}{1,7}$
	$\frac{17,9}{2,4}$	$\frac{16}{5,1}$	$\frac{135}{13}$	$\frac{1,0}{0,16}$	$\frac{0,24}{0,13}$	$\frac{215}{143}$	$\frac{23}{7,1}$	$\frac{2,8}{1,0}$	$\frac{927}{419}$	$\frac{3,6}{2,4}$
	$\frac{21}{1,0}$	$\frac{18,7}{4,0}$	$\frac{134}{7,6}$	$\frac{0,93}{0,17}$	$\frac{0,12}{0,03}$	$\frac{365}{98}$	$\frac{21}{5}$	$\frac{2,0}{0,8}$	$\frac{781}{150}$	$\frac{6,0}{3,2}$
	$\frac{5,9}{0,7}$	$\frac{27}{3,2}$	$\frac{40}{4,2}$	$\frac{0,32}{0,02}$	$\frac{0,43}{0,04}$	$\frac{551}{53}$	$\frac{33}{0}$	$\frac{2,6}{0,8}$	$\frac{424}{100}$	$\frac{1,4}{0,08}$

Нами для этой цели был использован электродиализ.

Предварительные исследования возможности очистки производственного конденсата на промышленной электродиализной установке ЭОУ НИИПМ – 25 показали необходимость обезжелезивания и реконструкции электрической и гидравлической схем установки.

В промышленных условиях на ОАО "Химпром" отработана по стадиям, апробирована в целом и освоена на модернизированных промышленных установках ЭОУ НИИПМ – 25 непрерывная безотходная технология очистки конденсата сокового пара с одновременным концентрированием аммиачной селитры.

Технологическая схема переработки сточных вод производства аммиачной селитры включает в себя следующие стадии:

1. нейтрализацию конденсата сокового пара азотной кислотой;
2. подогрев к.с.п.;
3. обезжелезивание подкисленного раствора;
4. обессоливание подготовленного стока;
5. концентрирование минеральных примесей, содержащихся в обрабатываемом конденсате.

Вспомогательный процесс – регенерация сорбента, используемого для обезжелезивания к.с.п.

Были отработаны основные и вспомогательные стадии процесса.

В результате исследований подобрано аппаратное оформление и режим процесса на каждой стадии с автоматическим регулированием и контролем параметров.

Проведены непрерывные испытания разработанной технологии очистки конденсата сокового пара и концентрирования аммиачной селитры. В процессе эксплуатации в течение четырех месяцев не замечено нарушений в работе электрической и гидравлической схем электродиализных установок и нейтрализаторов. Отмечена стабильность работы установки в целом. Остаточное содержание примесей в очищенном конденсате в течение периода испытаний находилось в пределах 0,16 - 0,4 г/дм³, а

концентрация аммиачной селитры в рассоле равнялась 117 - 122 г/дм³. Работа установки на стадии обессоливания характеризуется выходом по току 0,73 - 0,75 и расходом электроэнергии – 5,4 - 5,5 кВт·ч/м³ в зависимости от производительности установки $(2,77 - 3,33) \cdot 10^{-4}$ м³/с. На стадии концентрирования выход по току составляет 0,54- 0,55 и расход электроэнергии 4,3 - 4,5 кВт·ч/кг при производительности $(0,83 - 1,1) \cdot 10^{-5}$ м³/с. По всем нормируемым показателям очищенный методом электродиализа конденсат значительно выше по качеству химочищенной воды, используемой в практике для получения азотной кислоты. Сравнительные данные показывают, что в дилуате полностью отсутствуют диоксид азота N₂O₄, сульфат и фосфат ионы, мышьяк и тяжелые металлы, в 13 - 25 раз ниже содержание ионов кальция, в 5 - 12,5 – ионов железа, отсутствуют ионы хлора. Последнее особенно важно, так как наличие ионов хлора приводит к образованию в абсорбционных колоннах соляной кислоты и, в конечном счете, "царской водки", которая вызывает коррозию оборудования.

Из непредусмотренных примесей в дилуате присутствует ион аммония, однако его содержание настолько незначительно, что не может повлиять на качество кислоты. Полученные в результате переработки конденсата продукты были использованы: дилуат – для орошения абсорбционных колонн в производстве азотной кислоты; рассол и отработанный регенерационный раствор возвращены на доупарочные аппараты производства аммиачной селитры. Коэффициент безотходности технологии – 99,9 %.

Учитывая, что в производстве аммиачной селитры с конденсатом теряется 90 % NH₃ и NH₄NO₃ от общих потерь по цеху, внедрение разработанной технологии позволит отнести производство аммиачной селитры к категории "безотходное". Разработанная технология ориентирована на типовое оборудование и является универсальной. В зависимости от конкретного производства она может быть полностью или с исключением отдельных стадий и незначительной корректировкой режимных параметров использована для переработки сточных вод в производствах минеральных удобрений.

Однако наиболее интересен опыт использования электродиализа и других электромембранных процессов в создании мало- и безотходных производств органических продуктов. Жидкие отходы этих производств представляют многокомпонентные органо-минеральные смеси и относятся к особо сложной для очистки группе сточных вод. Методы переработки таких отходов требуют значительных материальных затрат, достаточно сложного оборудования, дают вторичные загрязнения и, как правило, не позволяют повторно использовать содержащихся в них ценные вещества.

Электромембранные процессы снимают многие вопросы, связанные с использованием традиционных методов очистки, и позволяют создать автоматизированные замкнутые циклы производств.

В данной работе, представлены результаты исследований, направленных на разработку безотходных технологий переработки малоконцентрированных органо-минеральных сточных вод ряда производств химической промышленности на основе электромембранных процессов, обеспечивающих охрану окружающей среды и ресурсосбережение.

Объектами исследования являлись сточные воды производств: капролактама, 2-этилгексанола, оксида пропилена, фенолоспиртов и акриламида. Сточные воды этих производств содержат хлорид натрия, гидроксид натрия, циклогексанон, циклогексанол, натриевые соли монокарбоновых (муравьиной, уксусной, масляной, капроновой, акриловой) и дикарбоновых (щавелевой, янтарной, глутаровой, адипиновой), 2-этилгексановой, 2,4 – диэтил – 3 пропил-5-оксивалериановой кислот, пропиленгликоль (двухатомный спирт), пропиленхлоргидрин (хлорированный спирт), изопропилхлорекс (простой эфир), окид пропилена (органический оксид), фенолоспирты, акриламид.

Известно, что ряд органических соединений ухудшает физико-химические, электрохимические и транспортные характеристики мембран за счет либо неионообменной сорбции и изменения их структуры, либо экранирования фиксированных ионов, что приводит к резкому снижению эффективности процесса электродиализа.

В связи с этим созданию электромембранных технологий от способа переработки смесей, содержащих органические вещества, должны предшествовать исследования по изучению влияния всех органических компонентов смеси на свойства мембран.

Был выполнен комплекс исследований по влиянию компонентов производственных смесей на физико-химические свойства мембран. В зависимости переработки сточных вод объектом исследования являлись мембраны МК – 40, МА – 40, МБ – 1, МБ – 2, МБ – 3.

Изучены основные физико-химические свойства мембран (электросопротивление, числа переноса и селективность) после обработки в статических условиях в растворах индивидуальных компонентов и их смеси, в количествах соответствующих содержанию компонентов в производственном стоке. Продолжительность обработки 10 – 180 суток, а также после их использования в процессе электродиализной обработки производственных сточных вод. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 5, 6, 7.

Полученные данные позволяют считать, что путем подбора комбинации мембран в зависимости от свойств компонентов можно использовать электродиализ для переработки органо-минеральных смесей.

Нами разработаны и апробированы в производстве технологии переработки сточных вод органических производств химических предприятий г. Кемерово на основе электромембранных методов: классического электродиализа, непрерывного катионного обмена, электродиализа с биполярными мембранами. Выбор электромембранного метода определял состав компонентов сточных вод.

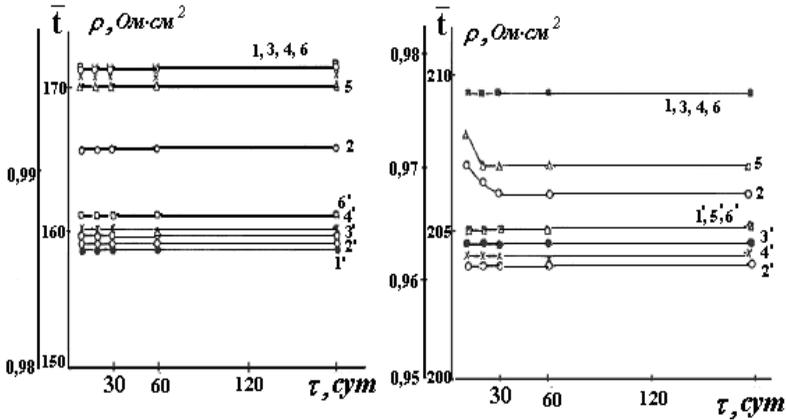


Рис. 5. Зависимость характеристик мембран МК – 40 (а) и МА – 40 (б) от продолжительности обработки в растворах индивидуальных органических компонентов технологической смеси и в производственном стоке: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – числа переноса (\bar{t}); 1', 2', 3', 4', 5', 6' – удельное сопротивление (\bar{p}). Растворы: 1 – пропиленгликоля, 2 – пропиленхлоргидрина, 3 - изопропиленхлорекса, 4 – оксида пропилена, 5 – производственный поток, 6 – дистиллированная вода

Применимость электродиализа для разделения смеси на органические и минеральные компоненты изучалась на сточных водах стадии омыления пропиленхлоргидрина производства оксида пропилена (ОАО "Химпром"), содержащих щелочь, хлорид натрия, хлорированный и двухатомный спирты, простой эфир, органический оксид и являющихся основным отходом производства. Результаты исследования физико-химических свойств мембран после длительной статической обработки в растворах индивидуальных компонентов и сточных водах свидетельствуют, о том что присутствующие в сточных водах органические компоненты различной природы не оказывают заметного влияния на удельное сопротивление (электропроводность), селективность мембран и числа переноса

(рис. 1). Это позволяет считать, что принципиально мембраны МК-40 и МА-40 могут быть применены для переработки данных сточных вод. Установлено, что при использовании приемов, интенсифицирующих электродиализ, возрастает поток минеральных примесей через мембрану, в то же время перенос органических соединений через мембрану не зафиксирован (рис. 8, 9). Исследование электродиализа смесей с различным содержанием органических соединений, изучение кинетики процесса, анализ вольтамперных характеристик, расчет чисел переноса и энергии активации диффузии подтверждают тот факт, что присутствующие в системе органические вещества различной природы не оказывают влияния на характер массопереноса минеральных примесей через мембрану. Вычисленная по уравнению Аррениуса энергия активации диффузии 17,6 кДж/моль хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами в отсутствии органических примесей (16,7-25,1 кДж/моль).

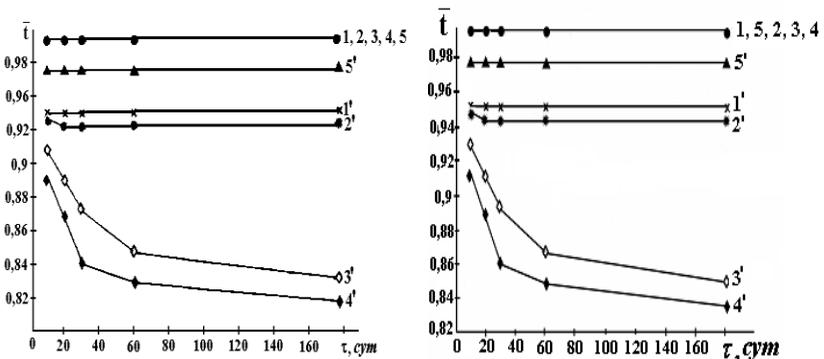


Рис. 6. Зависимость чисел переноса противоионов в мембранах (\bar{t}) от продолжительности статической обработки (τ) в растворах органических веществ. Растворы: 1 – масляной кислоты; 2 – 2-этилгексановой кислоты; 3 – лактона; 4 – производственные СВ; 5 – дистиллированная вода. Мембраны: МБ-2 – 1, 2, 3, 4, 5; МБ-3 – 1', 2', 3', 4', 5' (а); МК-40 – 1, 2, 3, 4, 5; МА-40 – 1', 2', 3', 4', 5' (б)

На основании проведенных исследований предложена схема и подобран рациональный режим работы установки, позволяющие разделить смесь на 2 потока: рассол, содержащий только минеральные примеси ($30-100\text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ и $5-10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaOH}$), и дилуат, содержащий органические вещества и $0,048-0,12 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$. Дилуат, рассол и промывочные воды могут быть направлены в производство каустической соды: рассол – на получение обратного рассола, дилуат и промывочные воды – на солерастворение. Использование дилуата для приготовления «сырого рассола» позволяет регулировать содержание в нем органических соединений и поддерживать их в количестве, необходимом для подавления побочных реакций (образование гипохлорита и хлората натрия) на аноде при электрохимическом получении хлора и каустической соды. Расход электроэнергии – $3,1-4,8 \text{ кВт}\cdot\text{ч/кг}$ удаленных примесей. Эколого-экономический эффект от предотвращения сброса сточных вод - более 39,5 млн. руб. в год. Технология может быть реализована на основе отечественных электродиализных установок. Как правило, сточные воды органических производств характеризуются более низким содержанием минеральных веществ. В связи с этим применение электродиализа для разделения смесей на органические и минеральные компоненты с целью их утилизации представляется экономически и экологически оправданным.

В процессе производства капролактама в цехе окисления циклогексана (ОАО "Азот") образуются водно-щелочные отходы, содержащие: циклогексанон – $0,5-0,9 \%$, циклогексанол – $0,4-0,6 \%$, гидроксид натрия – $0,8-1,5 \%$, натриевые соли монокарбоновых (муравьиной, уксусной, масляной, капроновой, акриловой) и дикарбоновых (щавелевой, янтарной, глутаровой, адипиновой) кислот – $10-16 \%$.

Для переработки щелочных содосодержащих отходов производства капролактама предложено техническое решение с использованием непрерывного катионного обмена при комбинировании с сильноионизированной мембраной у катода и слабоионизированной у анода. Изучено влияние продолжительности процесса, напряжения на электродах

аппарата, материала анода, температуры исходной смеси, концентрации органических солей и щелочи в исходном стоке, природы анолита, концентрации анолита и католита, природы мембран на эффективность электромембранной переработки отходов данного производства. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 10, 11 и табл. 9.

В процессе длительных исследований не установлено негативного влияния органических компонентов на этот процесс и свойства мембран. На основании анализа экспериментальных исследований предложены рациональный режим процесса и его аппаратное оформление. При проведении переработки щелочных соледержащих отходов в рекомендуемых условиях степень перехода солей в органические кислоты и NaOH с массовой долей 2-4 % достигает 80-85 %. Раствор кислот может быть возвращен в производство капролактама - для последующей переработки в товарные продукты, раствор щелочи в цех водоподготовки для регенерации ионообменных фильтров. Расход электроэнергии – 0,81 кВт·ч/кг кислот. Эколого-экономический эффект от предотвращения сброса СВ цеха окисления циклогексана (производство КЛ) 97 млн. 918 тыс. руб/год. В отличие от известных способов, разработанный способ конверсии солей в соответствующие кислоты и щелочь характеризуется высокой эффективностью и может быть с незначительной корректировкой параметров режима использован для переработки широкого класса солей минеральных и органических кислот.

На аналогичном принципе основана технология обесщелачивания фенолоспиртов. Систематические исследования процесса (изучение влияния конструкции и производительности электродиализатора, материала анода, напряжения на электродах аппарата, содержания фенолоспиртов в исходном растворе и природы применяемого в производстве фенолоспиртов катализатора) позволило рекомендовать аппарат и режим проведения процесса.

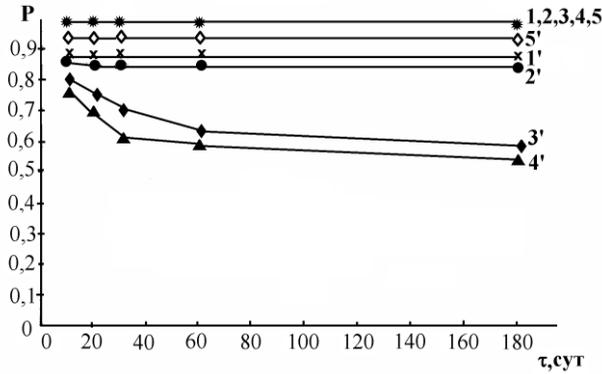


Рис. 7. Зависимость селективности мембран (P) от продолжительности статической обработки (τ) в растворах органических веществ. Растворы: 1 – масляной кислоты; 2 – 2-этилгексановой кислоты; 3 – лактона; 4 – производственные СВ; 5 – дистиллированная вода. Мембраны: МК-40 – 1, 2, 3, 4, 5; МА-40 – 1', 2', 3', 4', 5'

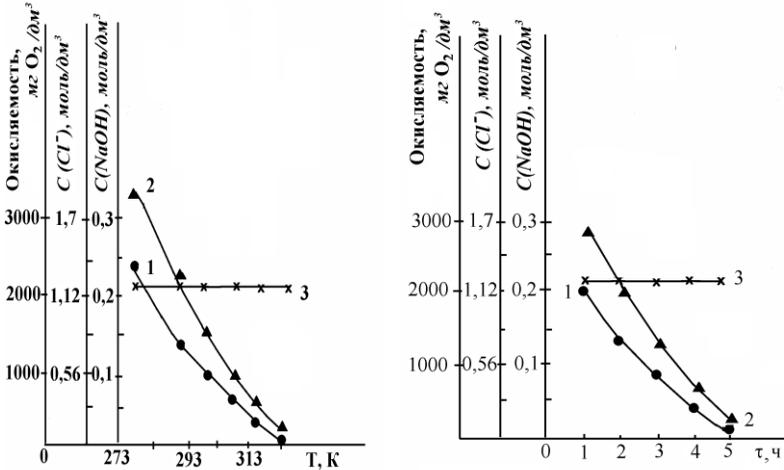


Рис. 8 - Зависимость остаточной концентрации щелочи (1), хлоридов (2) и бихроматной окисляемости (3) от температуры раствора (а) и продолжительности процесса (б). Напряжение на электродах – 45В, кратность обмена – 16. а) время – 3 ч; б) температура – 25⁰С

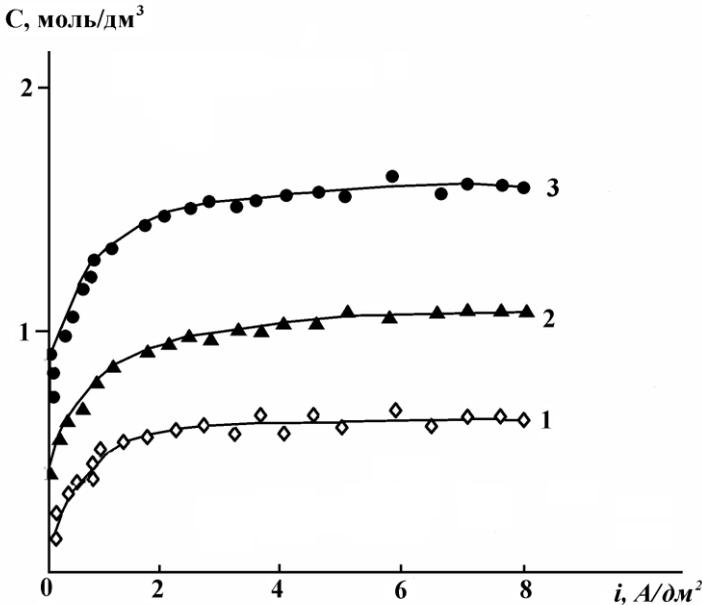


Рис. 9. Зависимость концентрации рассола от плотности тока и содержания минеральных примесей в исходной смеси (z/dm^3): 1 – 30,3; 2 – 60,2; 3 – 100,1

Разработанная технология позволила получать фенолоспирты, соответствующие технологическим условиям марки Б (содержание щелочи 0,4 %, растворимость в дистиллированной воде 1:5) и раствор с массовой долей щелочи 2 – 4 %, который можно возвратить в производство.

Для создания безотходного производства 2 – этилгексанола необходимо было найти возможность эффективной утилизации сточных вод, которая выполнима при условии превращения солей в кислоты экономичными и экологичными методами. Это задача решена также нами с использованием электродиализа. Был выполнен комплекс исследований по переработке сточных вод данного производства.

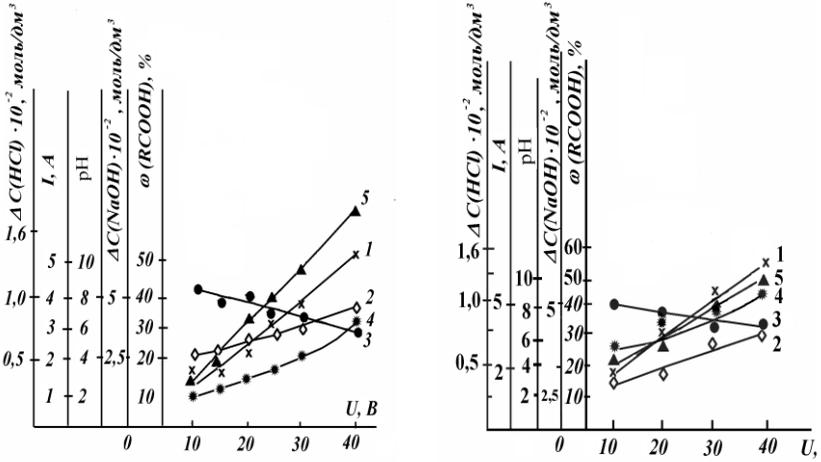


Рис. 10. - Зависимость доли кислот в смеси (1), приращения концентрации щелочи в катодной камере (2), pH обрабатываемой смеси (3), силы тока (4), понижения концентрации кислоты в анодной камере (5) от напряжения на электродах аппарата и материала анода: свинец (а); сталь 10Х17Н13М2Т (б). Анолит – раствор соляной кислоты с $C_{\text{эвк}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. Массовая доля солей в исходной смеси $\omega(\text{RCOONa}) = 16 \%$

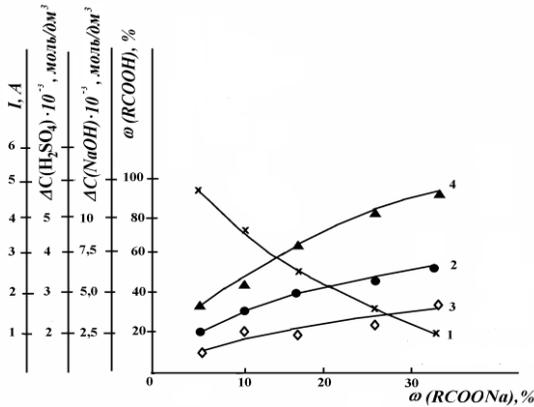


Рис. 11. - Зависимость доли кислот в смеси (1), приращения концентраций щелочи в катодной камере (2), понижения концентрации кислоты в анодной камере (3), силы тока (4) от содержания солей в исходной смеси. Напряжение на электродах – 30 В. Анод – свинец. Анолит – раствор серной кислоты

Теоретически проанализированы и экспериментально проверены 2 варианта осуществления конверсии солей в кислоты и щелочь: катионный обмен и биполярный электродиализ. Изучение закономерностей конверсии солей на основе биполярного электродиализа позволило установить, что эффективность процесса зависит не только от режимных параметров (плотности тока, температуры смеси, производительности установки, кратности обмена рассола и промывочных вод, концентрации соли в исходной смеси), но и от природы органических компонентов и биполярных мембран. Исходя из эффективности процесса и стойкости к отравлению продуктами переработки (лактон), для реализации технологии в промышленных условиях рекомендованы мембраны МК-40 и МБ-2. На основании экспериментальных исследований разработана безотходная технология переработки сточных вод производства 2-этилгексанола. С учетом результатов изучения химической стойкости в данной среде подобраны материалы для изготовления основного технологического оборудования и рекомендована электродиализная установка для реализации технологии. Выданы данные на проектирование промышленной установки. Результаты непрерывных испытаний разработанной технологии в производственных условиях (табл. 10) показали правомерность выбранного технического решения.

Хроматографический анализ показал абсолютную идентичность качественного состава органических продуктов, полученных в результате электромембранной переработки сточных вод производства 2-этилгексанола, качественному составу смеси, получаемой по существующей реагентной технологии (с использованием серной кислоты), и, следовательно, возможность их дальнейшей переработки с получением товарных продуктов (кислот масляной и 2-этилгексановой, лактона). Следует отметить стабильность работы установки, отсутствие перегрева аппарата и нарушений в работе электрической схемы установки. Физико-химические свойства мембран после испытаний практически не изменились.

Результаты электромембранной обработки раствора натриевой соли адипиновой кислоты и водно-щелочного стока цеха окисления циклогексана производства капролактама

Содержание соли в исходном растворе		Напряжение, В	Концентрация анолита, $C_{\text{экл}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$, моль/дм ³	Содержание щелочи в католите, ω , %	Выход органических кислот		Выход щелочи		Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг кислот	Выход органических кислот		Выход щелочи		Удельный расход электроэнергии, кВт·ч/кг кислот
					г	%	г	%		г	%	г	%	
					Система 2					Система 1				
32	11 2	5	0,5	3,6	4,2	49	4,47	9,48	0,355	6,8	8	1,26	2,67	2,12
16	56	10	0,1	1,4	31,0	74	4,18	17,73	0,879	7,8	18	1,07	4,53	3,35
16	56	10	0,3	2,6	43,0	100	4,75	20,15	0,744	10,8	25	1,42	6,02	2,60
Водно-щелочной сток ($\omega(\text{NaOH}) = 1\%$)														
10	35	10	0,1	2,1	26,9	100	3,28	13,90	0,818	6,1	26	0,85	3,52	2,71

система 1 – комбинация мембран МК – 40 и МА – 40;

система 2 – комбинация МК – 40 и МПФ – К₁ (у анода)

Продукты переработки целесообразно утилизировать в производствах этого же предприятия (ОАО «Химпром»): раствор органических кислот и лактона - для переработки в товарные продукты, раствор щелочи - для нейтрализации кислых газов в установке термообезвреживания хлорорганических отходов цеха производства и переработки олефинов.

Разработанная технология позволит превратить производство 2-этилгексанола в экологически безопасное, вернуть ценные продукты в производство, уменьшить техногенную нагрузку на окружающую среду. Эколого-экономический эффект от предотвращения сброса СВ производства 2-этилгексанола – 4 млн.150 тыс. руб/год.

Таблица 10
Результаты непрерывных испытаний электромембранной технологии получения карбоновых кислот в производстве 2-этилгексанола

№ пробы, п/п	Плотность тока, A/m^2	Показатели качества обработанного технологического потока				
		массовая доля солей, %	массовая доля кислот, %	выход кислот, % от теор.	эфирное число, $\frac{mg KOH}{g}$	эфирное число, % от теорет.
1	103,5	1,52	2,38	66,23	лакт.отс.	-
2	110,0	1,27	2,60	72,28	лакт.отс.	-
3	121,0	0,16	3,17	96,77	лакт.отс.	-
4	121,0	0,20	3,68	95,97	лакт.отс.	-
5	127,0	0,00	3,99	100,0 0	лакт.отс.	-
6	121	0,59	3,53	75,22	25,78	9,11
7	121	0,05	3,78	98,57	лакт.отс.	-
8	138	0,00	3,82	100,0	лакт.отс.	-
9	150	0,00	3,60	100,0	лакт.отс.	-

Таким образом, наш опыт работы по утилизации сточных вод химической промышленности показывает перспективность использования электромембранных методов для переработки органико-минеральных сточных вод с целью создания безотходных производств.

Представленные данные показывают широкие возможности электродиализа в реализации одного из приоритетных направлений перехода России на модель устойчивого развития – созданию экологически безопасных производств с замкнутыми материальными и энергетическими потоками. Эта задача эффективно может быть решена путем электродиализной переработки основных технологических отходов производства с концентрированием ценных компонентов, доведением их до вторичного сырья или товарного продукта и получением очищенной до технических норм воды.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА ОСНОВЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ.

М.П.Кирсанов, д.т.н., профессор,
Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г.Кемерово

В основе адсорбционных методов очистки воды лежит явление адсорбции из растворов — процесса концентрирования отдельных компонентов раствора (ионов и молекул) на твердой поверхности какого-либо пористого материала. В водоподготовке для очистки сточных вод применяют физическую адсорбцию.

Физическая адсорбция (сорбция) - мешающие компоненты удаляются из раствора благодаря взаимодействию непосредственно с поверхностью адсорбента. В общем случае причина адсорбции - некомпенсированность межмолекулярных сил вблизи этой поверхности, т.е. наличие адсорбционного силового поля. Тело, создающее такое поле, называется

адсорбентом, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться - адсорбтивом, уже адсорбированное вещество – адсорбатом. Процесс обратной адсорбции называется десорбцией.

Природа адсорбционных сил может быть весьма различной. Если это Ван-дер-Ваальсовы силы, то адсорбция называется физической, если валентные (т.е. адсорбция сопровождается образованием поверхностных химических соединений) - химической или хемосорбцией. Отличительные черты хемосорбции – необратимость, высокие тепловые эффекты (сотни кДж/моль), активированный характер. Между физической и химической адсорбцией существует множество промежуточных случаев (например, адсорбция, обусловленная образованием водородных связей). Возможны также различные типы физической адсорбции - наиболее универсально проявление дисперсионных межмолекулярных сил притяжения, т.к. они приблизительно постоянны для адсорбентов с поверхностью любой химической природы (так называемая неспецифическая адсорбция). Физическая адсорбция может быть вызвана электростатическими силами (взаимодействие между ионами, диполями или квадрупольями). При этом адсорбция определяется химической природой молекул адсорбтива (так называемая специфическая адсорбция). Значительную роль при адсорбции играет геометрия поверхности раздела: в случае плоской поверхности говорят об адсорбции на открытой поверхности, при слабо или сильно искривленной поверхности - об адсорбции в порах адсорбента.

В теории адсорбции различают статику (система адсорбент-адсорбат находится в термодинамическом равновесии) и кинетику (равновесия нет). На эффективность адсорбции влияет ряд факторов: природа и растворимость извлекаемого из вод органического соединения (адсорбтива), природа растворителя и температура раствора, тип взаимодействия между растворенным веществом (адсорбтивом) и адсорбентом, природа адсорбента.

Адсорбция зависит от особенностей строения молекул растворенного вещества, таких как длина цепи, структура кольца, расположение и природа заместителей ароматического

кольца, наличие полярных групп, физическое состояние молекул в растворе.

Одним из определяющих факторов адсорбции органических веществ является растворимость, которая связана с природой органического соединения, размерами и конфигурацией молекул и наличием функциональных групп, способных образовывать водородные связи. Чем больше величина растворимости, тем меньше снижение мольной свободной энергии по абсолютному значению и тем более низкой величины адсорбции следует ожидать.

Растворитель влияет на процесс адсорбции в трех направлениях, связанных с его взаимодействием: с растворенным веществом в растворе; с адсорбентом; адсорбатом. Изучение структуры растворителя позволяет получить информацию, которая помогает интерпретировать данные, полученные при исследовании процесса адсорбции.

О влиянии природы растворителя на процесс адсорбции можно сделать заключение, анализируя форму изотермы адсорбции. Так, отклонение формы, полученной изотермы от форм по классификации Гильса, предполагает существенное влияние растворителя на адсорбцию растворенного вещества, которое необходимо учитывать. При адсорбции на полярных поверхностях растворитель оказывает влияние, особенно если таковым является соединение, содержащее полярные группы (например, вода, этиловый спирт) или бензольные кольца. В случае адсорбции веществ, не способных образовывать связи с растворителем, его влияние на адсорбцию пренебрежимо мало и форма экспериментальных изотерм соответствует классификации Гильса. При адсорбции на углеродных сорбентах (гидрофобных по отношению к растворителю) из воды (полярный растворитель), органических веществ, влияние природы растворителя на адсорбцию мало и сказывается только в направлении, влияющем на их растворимость.

При увеличении температуры раствора наблюдается наложение двух факторов: экзотермичности процесса адсорбции и изменения растворимости избирательно адсорбирующегося компонента. Отмечается, что эффект изменения адсорбции вследствие изменения растворимости вещества является

доминирующим по сравнению с эффектом, обусловленным экзотермическим характером адсорбции.

Природа адсорбента определяет пористую структуру и состав функциональных групп на поверхности адсорбента, что, в свою очередь, оказывает влияние на тип взаимодействия между извлекаемым веществом и адсорбентом.

Важной характеристикой любого адсорбента является его емкость. Емкость адсорбента характеризует количество примесей, которые могут быть удалены из воды одним литром или килограммом адсорбента. Сорбенты используются для удаления органических веществ, хлора, корректировки вкуса, запаха. Наиболее популярным сорбентом такого типа является активный уголь (АУ). В водоподготовке чаще всего используется гранулированный активный уголь, представляющий собой гранулы угля различного происхождения (антрацита, угля, полученного из скорлупы кокосовых орехов, древесины и т.д.), обработанного горячим водяным паром в специальных условиях для создания развитой системы пор (табл. 1, 2).

Таблица 1

Характеристики углеродных адсорбентов

<i>Марка АУ</i>	<i>Сырьё</i>	<i>Структурные характеристики</i>		
		$S_{БЭГ}$ $м^2/г$	$V_{микро}$ $м^3/г$	$V_{мезо}$ $м^3/г$
<i>гранулированные</i>				
ПФС	фенол-формальдегидная смола	1037	0,42	0,08
СКД-515	смесь каменных углей	791	0,36	0,20
АГ-ОВ-1	смесь каменных углей	682	0,22	0,24
АГ-3	смесь каменных углей	540	0,27	0,06

Продолжение таблицы 1

АГ-5	смесь каменных углей	925	0,46	0,14
<i>дроблёные</i>				
КАУ	абрикосовые косточки	823	0,35	0,10
КСАУ	кокосовая скорлупа	1512	0,62	0,11
БАУ	древесина берёзы	750	0,23	0,08
КАД-иодный	каменный уголь марки Д	657	0,29	0,09
АБГ	бурый уголь	419	0,02	0,24
Пуролат	антрацит	311	0,07	-

Для удаления органических веществ природного происхождения в настоящее время все более популярными становятся полимерные сорбенты. Например, для очистки от фенола предназначен отечественный высокопористый полимерный сорбент «Поролас», имеющий удельную поверхность 600-1000 м²/г и обладающий высокой эффективностью, соответствующий по качеству лучшим сорбентам США и Японии.

Исходя из емкости адсорбентов и состава исходной воды, рассчитывается «ресурс» адсорбционных установок очистки воды – т.е. то количество воды, которое может очистить установка (фильтр) до потери адсорбционной способности адсорбентов (до «проскока» - появления в фильтрате загрязняющего вещества). После «насыщения» адсорбента примесями он теряет свою адсорбционную способность.

Таблица 2

Физико - химические характеристики и параметры пористой структуры промышленных активных углей

Марка сорбента	АГ-5	АГ-ОВ-1	СКД-515	БАУ	АГ-3	АР-В	Ф-200
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	810	766	850	540	810	-	-
Насыпная плотность, г/дм ³	454	531	526	240	465	600	500
Массовая доля общей золы, %	19,9	15,0	21	7	8,0	-	13,6
pH водной вытяжки	7,90	7,5	7,60	7,85	6,5	-	-
Суммарный объем пор, дм ³ /кг	0,8-1	0,9	0,71-1	1,65-1,8	0,88-1,0	0,5-0,58	0,6-0,7
Адсорбционная активность по йоду в зерне, %	87	65	56	60	60	-	40
Основной размер частиц, мм	1,0-1,5	1,5-2,8	0,5-1,5	1,0-3,6	1,0-1,5	2,8-5,0	1,0
Объем пор, дм ³ /кг микро-	0,24-0,35	0,32	0,28	0,22-0,25	0,26	0,25	0,5
мезо-	0,02-0,1	0,14	0,11	0,08-0,1	0,09	0,09	0,08
макро-	0,54-0,55	0,44	0,33	1,35-1,45	0,53	0,24	0,12
Прочность, %	87	70	75	60	88	75	75
Форма гранул	цилиндр	неправильная форма	цилиндр	неправильная форма	цилиндр	цилиндр	неправильная форма

Важнейшей стадией процесса сорбционной очистки является регенерация сорбентов. Адсорбированные вещества извлекают десорбцией насыщенным и перегретым паром либо нагретым инертным газом. Возможна термогенерация летучих сорбированных соединений. Используется также экстракция (жидкофазная десорбция) органическими низкокипящими и легко перегоняющимися с водяным паром растворителями (метанолом, бензолом, толуолом, дихлорэтаном). Регенерацию можно осуществлять растворами оснований, кислот, полярных растворителей в зависимости от характера сорбированных молекул. В том случае, когда адсорбированные вещества не представляют ценности, проводят деструктивную регенерацию химическими реагентами (окисление хромом, озоном или термическим путем).

Адсорбцию используют для очистки от фенолов, галогенорганических соединений, пестицидов, ароматических нитросоединений, формальдегида, пиридина, ПАВ и др.

Достоинствами этого метода являются возможность адсорбции веществ многокомпонентных систем и рекуперации этих веществ, высокая эффективность очистки (80-90%), возможность многократного использования сорбентов. Недостатки – эффективен для очистки лишь малоконцентрированных растворов (до 1 г/дм³).

В настоящее время наблюдается высокий уровень загрязнения окружающей среды, представляющий опасность для экосистем и здоровья населения. Наиболее неблагоприятное экологическое положение складывается в подавляющем большинстве крупных промышленных регионов, к которым относится и Кемеровская область, где на малой территории наблюдается сосредоточение большого количества промышленных предприятий. Поверхностные воды региона испытывают большую антропогенную нагрузку, подвергаясь загрязнению сточными водами предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства. На территории Кемеровской области ежегодно сброс загрязненных промышленных вод составляет 680-760 млн.м³, при этом 400-

450 млн.м³ из них сбрасывается в водоемы без очистки [1-4]. Особую опасность для водоемов представляют высокотоксичные стоки предприятий химической, коксохимической, химико-фармацевтической промышленности, так как содержат преимущественно растворенные вещества. Существующие методы очистки таких вод, как правило, довольно дороги, длительны, требуют значительных количеств реагентов либо энергоемки, сопровождаются образованием вторичного загрязнения и потерей ценных веществ, содержащихся в сточных водах.

По данным ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Кемеровской области» вещества I и II классов опасности, в том числе фенолы, хлорорганические соединения, формальдегид и ряд других, обнаруживаются как в воде р. Томь, так и в питьевой воде [1-4]. Согласно эффекту суммирования показателей наблюдается превышение допустимой величины данных загрязнителей в речной воде – до 5 раз, в питьевой воде – в 1.3 раза. При подготовке питьевой воды может происходить частичная трансформация присутствующих в ней органических примесей и образование еще более опасных для здоровья соединений, чем те, что присутствовали в ней первоначально.

Обзор известных методов очистки вод от органических соединений различных классов [5-9] позволяет сделать заключение, что не смотря на кажущееся их разнообразие, не существует такого универсального и одновременно экономичного метода, который можно было бы рекомендовать для очистки любых вод от органических соединений в широком концентрационном диапазоне, с выделением ценных компонентов из очищаемой воды, ощущается недостаток сведений по извлечению целого ряда соединений. Широкие перспективы открывает в этом направлении применение адсорбционных методов очистки природных и сточных вод. Адсорбционные методы характеризуются высокой эффективностью, способностью очищать воду, содержащую малые концентрации органических веществ, до величины ПДК и глубже, возможностью выделять ценные продукты из воды. Адсорбционные установки для очистки воды привлекают внимание своей компактностью, простотой аппаратного

оформления и ведения технологического процесса, небольшой стоимостью при высокой степени очистки. Адсорбционная очистка воды, как правило, может быть регенеративной, т.е. с извлечением вещества из сорбента и его утилизацией, и деструктивной, при которой извлеченные из воды загрязнения уничтожаются как не представляющие технической ценности.

Значительный вклад в развитие теории и практики сорбционных процессов внесли М.М. Дубинин, А.М. Когановский, А.Н. Фрумкин, Р.М. Марутовский, Н.В. Кельцев, В.Б. Фенелонов и др. Эффективными и широко используемыми адсорбентами для извлечения органических веществ являются углеродные материалы. Вместе с тем, сведения об адсорбционном поведении таких систем носят либо теоретический характер, в основном связанный условиями заполнения поверхности и пористой системы активных углей при адсорбции газов и паров и сопровождаются сложнейшим математическим моделированием, не учитывающим возможное специфическое взаимодействие сорбент – сорбат, либо при разработке технологий проводятся практические частные исследования какого-то этапа адсорбционной очистки, и на основании этих данных даются рекомендации [10-12]. Сведения о сорбционных свойствах активных углей часто носят отрывочный, а иногда и противоречивый характер. Единый подход к разработке технологий, учитывающий природу сорбтива, физико-химические свойства сорбента и возможность их изменения, механизмы адсорбции и массопереноса, индивидуальный подход к оптимизации на основе фундаментальных уравнений адсорбции отсутствует.

Поэтому представляет интерес разработка научных и технологических основ создания процессов очистки природных и сточных вод от кислород-, хлор- и азотсодержащих органических соединений сорбентами различного типа, обеспечивающих охрану окружающей среды, ресурсосбережение и сохранение здоровья населения. С этой целью проводится комплексное исследование адсорбции органических соединений различных классов как из индивидуальных водных растворов, так и смесей различных

составов активными углями (АУ), отличающимися природой, структурой и состоянием поверхности.

Нами исследована возможность и эффективность очистки природных и сточных вод от широкого спектра кислород-, хлор-, азотсодержащих органических соединений методом адсорбции на активных углях. Установлены закономерности, особенности и механизм адсорбции органических веществ в зависимости от их природы, присутствия минеральных солей в растворах и свойств активных углей. Разработаны способы повышения адсорбционной емкости. Получены равновесные, кинетические и динамические характеристики активных углей, позволяющие создать экологически безопасные, ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод и природных вод.

С наиболее интересными научными результатами наших исследований, которые могут быть Вам полезны при разработке технологий очистки конкретных сточных вод, я Вас познакомлю.

1. Адсорбция кислород- и хлорсодержащих соединений из водных растворов активными углями

Фенолы является одним их наиболее часто встречающихся загрязнителей источников водоснабжения Кемеровской области. Их присутствие в поверхностных и подземных водах является следствием вымывания из угольных пластов, а также сброса стоков предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической и коксохимической промышленности. Использование соединений хлора при водоподготовке приводит к трансформации фенолов в более токсичные хлорфенолы.

Адсорбция фенола из индивидуальных водных растворов протекает, в основном, за счёт дисперсионного взаимодействия, т.е. компонентом заполняются доступные по размеру микропоры. Доля специфической адсорбции мала. Предельная адсорбция фенола исследованными активными углями меняется в ряду КсАУ > АГ-ОВ-1 > СКД-515 > АГ-3 > КАД-йодный > АБГ [13-14]. Влияние минеральных компонентов на извлечение фенола неоднозначно. Так присутствие KSCN мало сказывается на адсорбции фенола, тогда как наличие в растворе NH₄Cl или его смеси с KSCN снижает этот показатель в 1.5 – 2 раза [15]. Уменьшение адсорбции связано не с конкуренцией между

органическим и минеральными компонентами за адсорбционные места, а изменением структуры раствора. Известно, что фенол способен встраиваться в пространственную сетку воды за счёт образования водородных связей, тем самым упрочняя её, тогда как ионы NH_4^+ и SCN^- , наоборот, разрыхляют структуру водных кластеров. Наблюдаемое уменьшение адсорбции фенола в присутствии солей, вероятно, является суммарным эффектом действия двух противоположных процессов. Предварительная обработка адсорбентов раствором HCl повышает адсорбцию фенола в 2 – 2.5 раза. Это связано, вероятно, с адсорбцией модификатора на поверхности активного угля, приводящей к частичной конверсии поверхностных фенольных групп в карбонильные/хиноидные и, как следствие, увеличению доли специфически адсорбированных молекул фенола. При этом реализуется механизм образования комплексов переноса заряда между кислородом карбонильной группы и π -электронной системой ароматического кольца.

Введение электроотрицательного заместителя (например, атома хлора) в структуру молекулы фенола увеличивает извлечение компонента из водного раствора [16]. Так адсорбция *n*-хлорфенола выше адсорбции фенола в 1.5 – 3.5 раза в зависимости от марки активного угля. В зависимости от марки адсорбента максимальная адсорбция компонента изменяется в ряду $\text{БАУ} > \text{АГ-3} \geq \text{АГ-ОВ-1} > \text{СКД-515}$. Как и в случае фенола, предварительная обработка АУ минеральными кислотами повышает адсорбцию *n*-хлорфенола [17]. Прирост предельной адсорбционной ёмкости достигает 80 – 100%.

При обеззараживании воды хлорсодержащими реагентами в процессе водоподготовки при разложении легкоокисляемых органических соединений, присутствующих в водоёмах образуется ряд хлорорганических соединений, среди большую долю которых составляет хлороформ.

Исследование равновесия адсорбции хлороформа из индивидуальных водных растворов позволило определить, что адсорбция компонента протекает в микропорах только за счёт Ван-дер-Ваальсовых сил [18]. Об этом свидетельствуют как формы изотерм адсорбции (*L*-тип по классификации Гильса

[19]), так и близость значений отношения предельной адсорбционной ёмкости адсорбента к объёму микропор АУ ($a_0 / V_{\text{микро}}$) для активных углей различных марок. Рассчитанный из последнего соотношения коэффициент позволяет оценить теоретически с погрешностью, не превышающей ошибку определения хлороформа по стандартной методике, величину предельной адсорбции этого вещества для пористого углеродного материала [8]. Максимальная адсорбция хлороформа исследованными активными углями меняется в ряду КАУ > СКД-515 > АГ-3 > АГ-ОВ-1 > ПФС > БАУ. Присутствие солей (NaCl и NaF) не влияет на извлечение хлороформа из водных растворов. Однако модифицирование адсорбента растворами минеральных кислот и оснований приводит к снижению адсорбции органического компонента в 1.5 – 2.5 раза, что связано с частичной адсорбцией модификатора на поверхности активного угля и блокирования потенциальных центров адсорбции.

Другой способ обеззараживания питьевой воды – озонирование – также приводит к образованию токсичных побочных продуктов – формальдегида и ацетальдегида.

Изотермы адсорбции формальдегида из водных растворов активными углями имеют классический вид, соответствующий физической адсорбции компонента. Расчёты теплоты адсорбции с использованием уравнения полимолекулярной адсорбции (БЭТ) и характеристической энергии адсорбции по уравнению Дубинина – Радужкевича подтверждают предположение об адсорбции этого компонента в доступных микро- и мезопорах [14]. Извлечение формальдегида из водных растворов исследуемыми АУ уменьшается в ряду КсАУ > АГ-ОВ-1 > АГ-3 > СКД-515 > БАУ > АБГ. Обработка АУ раствором HCl на величину адсорбции формальдегида не оказывает.

Изотермы адсорбции ацетальдегида в области индивидуальных водных растворов относятся к *H*-типу по классификации Гильса, что подразумевает наличие сильного специфического взаимодействия с поверхностью активного угля. Можно предположить образование водородной связи с поверхностными фенольными группами сорбента. Рассчитанные с использованием уравнения ТОЗМ величины

предельного адсорбционного объёма (0.09 - 1.06 см³/г) и характеристической энергии адсорбции (14.9 – 15.9 кДж/моль) свидетельствуют об адсорбции ацетальдегида в доступных по размеру микропорах. Предельная адсорбционная ёмкость исследованных АУ по отношению к ацетальдегиду меняется в ряду: КсАУ > АГ-3 > АБГ.

Анализ адсорбционного поведения при извлечении хлороформа, фенола, *n*-хлорфенола и ацетальдегида из индивидуальных водных растворов адсорбентом одной марки показал хорошую корреляцию величины предельной адсорбционной ёмкости с растворимостью вещества (рис. 1). Отклонение от этой зависимости в области высоких концентраций адсорбционного поведения формальдегида (растворимость формальдегида в воде – до 40%, хлороформа – 1%, фенола – 6.7%, *n*-хлорфенола - 2.7%, ацетальдегид смешивается с водой) связано, вероятно, с особенностями его строения. Формальдегид - полярное химически активное вещество. Его взаимодействию с водой приводит к образованию моно- и полигидратов, кроме того, при высоких концентрациях он способен димеризоваться. Возможно, образование димеров формальдегида на поверхности активного угля и обуславливает его высокую адсорбцию.

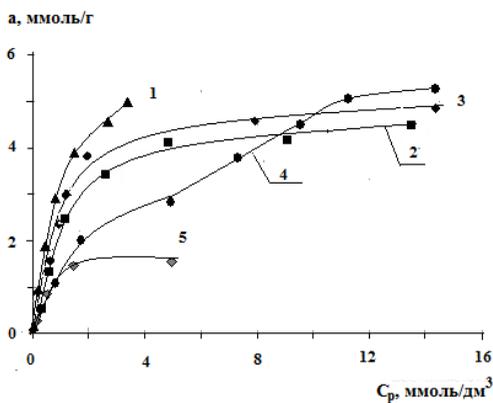


Рис. 1. Изотермы адсорбции органических веществ из индивидуальных водных растворов активным углем марки АГ-3: 1- хлороформа; 2- фенола; 3- *n*-хлорфенола; 4- формальдегида; 5- ацетальдегида.

Природная вода, как правило, содержит смесь веществ, поэтому представляет интерес анализ влияния исследуемых компонентов при совместной адсорбции.

При совместной адсорбции фенола и *n*-хлорфенола [20] при соотношениях, соответствующих реальному содержанию данных компонентов в обеззараженной хлором воде (1:99 для фенола и *n*-хлорфенола), заметного влияния присутствия фенола на извлечение его хлорпроизводного не наблюдается. Изменение соотношения компонентов до 1:9 приводит к снижению предельной адсорбции *n*-хлорфенола на 5 -10%. Адсорбция обоих компонентов преимущественно за счёт дисперсионного взаимодействия позволила изучить возможность теоретического расчёта адсорбционного поведения адсорбции смеси фенола и *n*-хлорфенола с использованием данных извлечения для индивидуальных компонентов и термодинамических характеристик веществ. Сопоставление рассчитанных изотерм адсорбции с полученными экспериментальными данными показало достаточно высокую точность их соответствия (расхождение не превышает 4.2%). Это позволяет использовать данную методику для прогнозирования адсорбционного поведения смеси данных компонентов при различных соотношениях без проведения трудоёмких экспериментальных исследований.

Исследование адсорбции хлороформа и фенола при совместном присутствии показало [21], что из смеси каждый из компонентов адсорбируется слабее, чем из его индивидуального водного раствора. При этом адсорбция хлороформа снижается в меньшей степени, что хорошо согласуется с теоретическими положениями, согласно которым менее растворимый компонент вытесняет более растворимый с поверхности адсорбента. Расчёты теплоты адсорбции и предельного адсорбционного объёма (W_0) компонентов показали, что сорбция как хлороформа, так и фенола, как и в случае извлечения из индивидуальных водных растворов, протекает за счёт дисперсионного взаимодействия в доступных микро- и мезопорах. Суммарный объём микропор, занимаемых компонентами при адсорбции из смеси, превышает значение W_0 , рассчитанное по данным моноадсорбции фенола, но ниже

аналогичной характеристики для хлороформа. Такое поведение объясняется различием в доступности для каждого из компонентов потенциальных адсорбционных центров на поверхности АУ. Молекулы хлороформа, имеющие меньший размер (0.64 нм по сравнению с 0.67 нм для фенола), способны проникнуть в микропоры меньшего размера. Исследование влияния pH растворов на адсорбцию смеси фенола и хлороформа выявило снижение степени очистки воды от фенола при $pH > 8$, что связано с образованием фенолят-ионов, и, как следствие, подавлению адсорбции этого компонента. Влияния pH раствора на адсорбцию хлороформа не наблюдалось. Предварительная обработка адсорбентов раствором HCl , как и в случае адсорбции из индивидуального водного раствора, повышает адсорбцию фенола, но не отражается на адсорбции хлороформа.

При совместной адсорбции хлороформа и n -хлорфенола также возникает конкуренция за адсорбционные места между органическими компонентами. Также, как и в случае смеси фенол – хлороформ, из каждый из компонентов адсорбируется слабее и адсорбция хлороформа снижается в меньшей степени, чем n -хлорфенола [22]. При этом наблюдается изменение формы изотерм адсорбции n -хлорфенола с классической на S -образную (рис. 2). Такое поведение предполагает ослабление взаимодействия сорбент – сорбат и адсорбцию органического компонента на единичных центрах. Причинами этого могут быть как более жёсткая по сравнению с фенолом конкуренция n -хлорфенола за адсорбционные центры, связанная с меньшим различием в растворимости компонентов смеси, так и усиление специфического взаимодействия n -хлорфенола с поверхностью активного угля. Закономерности изменения суммарного объёма микропор, занимаемых компонентами при адсорбции из смеси, аналогичны выведенным для системы фенол – хлороформ.

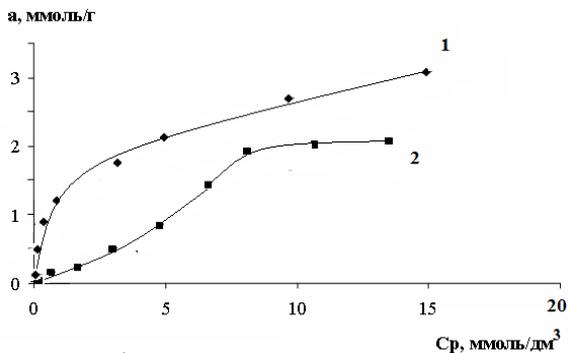


Рис. 2. Изотермы адсорбции *p*-хлорфенола активным углем марки АГ-3: 1- из индивидуального водного раствора; 2- из смеси с хлороформом.

Исследование адсорбции смеси фенола и формальдегида из водных растворов привело к неожиданным результатам. Более чёткое проявление второй ступени на изотермах адсорбции формальдегида из смеси по сравнению с индивидуальным раствором (рис. 3) предполагает образование в присутствии фенола более структурированных ассоциатов формальдегида, т.е. усиление образования его димеров. Кроме того, наблюдается аномальное адсорбционное поведение как фенола, так и формальдегида. Введение в раствор второго компонента не влияет на адсорбционное извлечение фенола во всём интервале исследуемых концентраций. Снижение адсорбции формальдегида наблюдается только в области концентраций выше 80 мг/дм^3 . Можно предположить, что при малой степени заполнения поверхности активного угля между адсорбированными молекулами фенола и формальдегида не наблюдается конкуренции за потенциальные адсорбционные центры. Кроме того, возможно проявление специфического взаимодействия между адсорбированными молекулами обоих веществ за счёт образования водородной связи. Рост теплоты адсорбции формальдегида с $10 - 12 \text{ кДж/моль}$ до $16 - 22 \text{ кДж/моль}$ косвенно подтверждает это предположение. ИК-спектроскопические исследования АУ после адсорбции формальдегида и фенола показали, что помимо образования

димерных структур формальдегида на поверхности адсорбента происходит также взаимодействие между обоими органическими компонентами. Следовательно, фенол и формальдегид способны выступать в качестве вторичных адсорбционных центров друг для друга. Предварительная кислотная обработка углеродных сорбентов соляной кислотой повышает адсорбцию фенола из смеси и не влияет на величину адсорбции формальдегида.

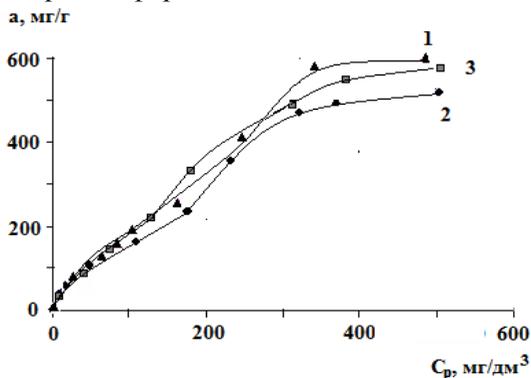


Рис. 3. Изотермы адсорбции формальдегида активным углем марки АГ-3: 1- из индивидуального водного раствора; 2- из смеси с фенолом; 3- из смеси с ацетальдегидом.

При адсорбции смеси формальдегид – ацетальдегид также наблюдается аномальное поведение. Так адсорбция ацетальдегида в пределах ошибки эксперимента не изменяется, хотя он более растворим, чем формальдегид. Изотермы адсорбции обоих компонентов из смеси сохраняют форму, наблюдаемую при адсорбции из индивидуальных водных растворов. Снижение адсорбции формальдегида (рис. 3), также как и в случае смеси с фенолом, наблюдается в области концентраций, превышающих значение 80 мг/дм³. Расчёт теплоты адсорбции формальдегида показал рост данной характеристики, как и для смеси фенол – формальдегид, до значений 16 – 22 кДж/моль, что позволяет предположить и в случае смеси формальдегид – ацетальдегид усиления специфического взаимодействия за счёт образования

водородных связей между компонентами смеси и поверхностью активного угля.

2. Адсорбция азотсодержащих соединений из водных растворов активными углями

Появление в поверхностных водоёмах азотсодержащих органических соединений часто является следствием сброса промышленных сточных вод. Нитробензол присутствует в стоках производств взрывчатых веществ, анилинокрасочной и фармацевтической промышленности. Источником поступления ε -капролактама являются стоки его производства. Пиридин присутствует в стоках коксохимических, металлургических, фармацевтических производств. Анилин является одним из компонентов сточных вод предприятий органического синтеза, в частности анилинокрасочного, производства диафена и т.д.

Использование адсорбционных методов при очистке промышленных сточных вод от азотсодержащих органических соединений возможно как на стадии доочистки общих стоков, недостаточно очищенных при использовании традиционных методов, например биологического разложения (азотсодержащие соединения плохо поддаются биодеструкции), с целью предотвращения сброса загрязнителей в водоёмы, так и для очистки сточных вод конкретных стадий производства. В последнем случае возможно извлечение адсорбированных веществ и возврат их в производственный цикл.

Адсорбция нитробензола из индивидуальных водных растворов протекает за счёт дисперсионного взаимодействия в доступных микропорах. Максимальная адсорбция компонента исследованными активными углями меняется в ряду СКД-515 > АГ-5 > АГ-ОВ-1 > АБГ [9]. Анализ изотерм адсорбции нитробензола в области низких концентраций показал, что форма изотерм адсорбции нитробензола зависит от состояния поверхности адсорбента. Так для АУ марки АГ-ОВ-1 изотерму адсорбции можно отнести к *L*-типу по классификации Гильса, а для АГ-5, для которого характерно большее суммарное содержание поверхностных карбоксильных групп [9] (0.186 ммоль-экв/г по сравнению с 0.110 ммоль-экв/г для АГ-ОВ-1) - к *S*-типу (рис. 4). Такое поведение можно объяснить взаимным отталкиванием объёмных электроотрицательных групп

адсорбента и адсорбата, что препятствует закреплению молекул нитробензола на поверхности активного угля.

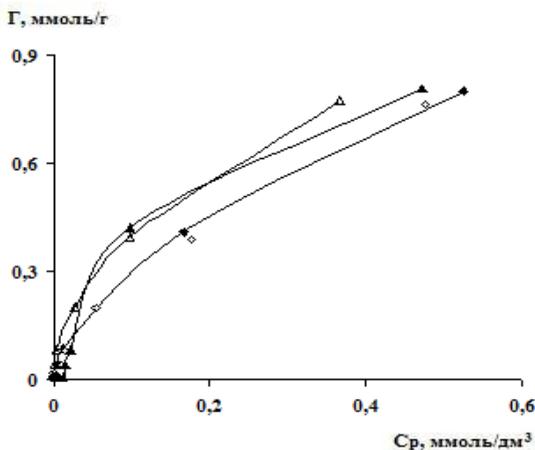


Рис. 4. Изотермы адсорбции нитробензола (начальные участки) АУ марки АГ-ОВ-1 (◆) и АГ-5 (▲) из индивидуальных водных растворов (заштрихованный маркер) и смеси с анилином(пустой маркер).

При адсорбции нитробензола активным углём марки АГ-5 из смеси с анилином происходит изменение формы изотермы с *S* на *L*- тип (рис. 4), что свидетельствует об усилении взаимодействия адсорбент – адсорбат [23]. Молекулы анилина, вероятно, взаимодействуя с кислородсодержащими функциональными группами (КФГ) кислотного типа на поверхности активного угля, экранируют последние, что способствует усилению адсорбции нитробензола. Форма изотерм адсорбции нитробензола из смеси с анилином остальными исследуемыми АУ подобна изотермам адсорбции из индивидуальных растворов. Максимальная адсорбция нитробензола при этом уменьшается незначительно.

Изотермы адсорбции ϵ -капролактама из индивидуального водного раствора имеют классический вид, что предполагает адсорбцию за счёт физического взаимодействия. Предельная адсорбционная ёмкость АУ меняется в ряду АГ-5 > БАУ > СКД-515 > АГ-ОВ-1 > АГ-3 [24]. Процесс адсорбции протекает

преимущественно в микро- и мезопорах, о чём свидетельствуют рассчитанные значения предельного адсорбционного объёма W_0 , и полуширины пор заполняемых компонентом χ (0,88 – 1,07 нм при линейных размерах молекулы ϵ -капролактама 0,8 x 0,6 нм). Значение теплот адсорбции предполагает наличие специфической адсорбции, вероятно за счёт образования водородной связи между амидной группой капролактама и поверхностными КФГ. Присутствие в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ уменьшает адсорбцию капролактама при равновесных концентрациях выше 5 ммоль/дм³.

Изотермы адсорбции пиридина из индивидуальных водных растворов относятся к *H*-типу по классификации Гильса [19]. Для всех изотерм характерны наличие максимума и области отрицательной адсорбции, появление и протяжённость которых зависят от свойств адсорбента (рис. 5). Такое поведение свидетельствует о наличии сильного специфического взаимодействия адсорбент – адсорбат и изменении состава раствора (соотношения растворитель : растворённое вещество) на поверхности адсорбента в процессе адсорбции [25]. Максимальная адсорбция компонента исследованными активными углями меняется в ряду ПФС > КАУ > АБГ > АГ-5 ≥ АГ-ОВ-1 ≥ СКД-515 > КАД - йодный > Пуrolат > БАУ.

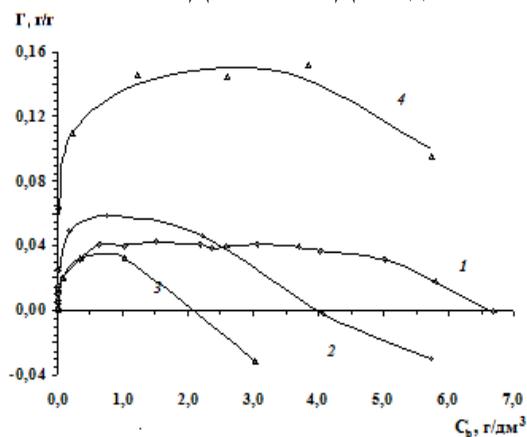


Рис. 5. Изотермы адсорбции пиридина из индивидуальных водных растворов активными углями марок: 1- АГ-ОВ-1; 2- КАУ; 3- СКД-515; 4- ПФС.

Сопоставление рассчитанных значений предельного адсорбционного объёма W_0 и характеристической энергии адсорбции E показали несоответствие полученных величин. Так согласно E (18 – 21 кДж/моль) пиридин адсорбируется в ультрамикropорах, в которых может разместиться только одна молекула адсорбата (рассчитанные значения полуширины занимаемых пор χ 0.56 – 0.59 нм, а линейные размеры молекулы пиридина 0.63 – 0.67 нм), т.е. адсорбция должна быть высока. Однако величина предельного адсорбционного объёма для большинства АУ равна 0.04 – 0.11 см³/г и меньше объёма микropор в 3 – 6 раз, что предполагает отсутствие не только объёмного заполнения микropор, но и, возможно, даже монослоя компонента. Можно предположить, что пиридин адсорбируется на поверхности угля в виде гидратов переменного состава, поскольку для него характерно образование в растворах комплексов, состав которых варьируется от $Pu \cdot (H_2O)_2$ до $Pu_2 \cdot H_2O$ в зависимости от концентрации компонентов [26]. Именно изменение гидратации молекулы пиридина в приповерхностном слое, возможно, приводит к появлению отрицательной адсорбции в области высоких равновесных концентраций. Полученные данные позволяют предположить, что адсорбция пиридина за счёт специфического взаимодействия является определяющей. Присутствие минеральных компонентов повышает адсорбцию пиридина в 2 – 2.5 раза. Наибольший эффект оказывает присутствие в растворе NH_4Cl или его смеси с $KSCN$ [9]. Рост адсорбции пиридина, очевидно, связан с изменением структуры водных кластеров.

При адсорбции пиридина из смеси с фенолом (рис. 6) также наблюдается рост извлечения пиридина в 2.5 раза. При этом происходит изменение формы его изотермы адсорбции с *H*- формы на *L*. Наибольшее отклонение характерно для системы пиридин – фенол при соотношении 5:1. Наблюдаемые изменения могут быть связаны как с образованием связи пиридин – фенол, так и с изменением структуры водной матрицы, поскольку для пиридина характерна её деструкция (разрушение крупных водных ассоциатов на более мелкие фрагменты и отдельные молекулы), а для фенола –

структурирование (формирование стабилизированных крупных кластеров). В результате происходит снижение степени гидратации пиридина и, наоборот, усиление связей фенол – вода. Введение в исследуемую смесь минеральных солей не изменяет адсорбцию пиридина [9].

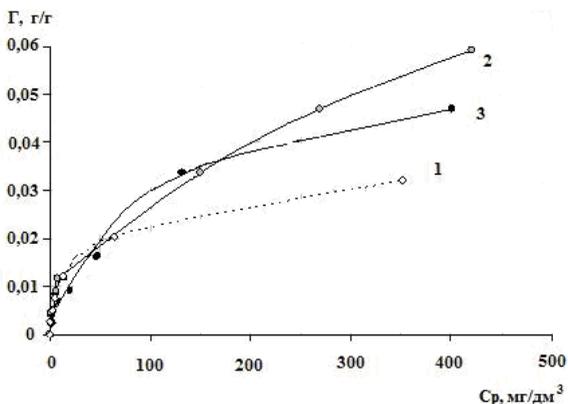


Рис. 6. Изотермы адсорбции пиридина АУ марки СКД-515 из водных растворов: индивидуального (1); смеси при соотношении пиридин : фенол 1:1 (2) и 5:1 (3).

Изучение адсорбции анилина из индивидуальных водных растворов показало, что для него, вероятно, преобладающей является адсорбция за счёт дисперсионного взаимодействия в доступных по размеру микропорах [9]. Об этом свидетельствуют рассчитанные значения предельного адсорбционного объёма (W_0) и полуширины щелевидных пор (χ) (линейные размеры молекулы анилина составляют 0.65 – 0.69 нм). Возможность возникновения специфического взаимодействия с кислородсодержащими группами поверхности активного угля, косвенно подтверждается высокими значениями теплоты адсорбции ($-Q$), величина которых колеблется в интервале 15 – 22 кДж/моль. Максимальная адсорбция анилина исследованными активными углями изменяется в ряду ПФС > АГ-5 > АГ-ОВ-1 > СКД-515 > АБГ > Пуролат.

Исследование равновесия адсорбции анилина из смеси с нитробензолом [27] показало резкое снижение адсорбции

анилина, что объясняется конкуренцией молекул этих веществ за активные центры на углеродной поверхности при вытеснении молекул воды из адсорбционной фазы. Поскольку адсорбция обоих веществ протекает преимущественно за счёт дисперсионного взаимодействия, нитробензол, как менее растворимый компонент (предельная растворимость нитробензола 0.19%, анилина 3.64%), вытесняет анилин и занимает свободные места.

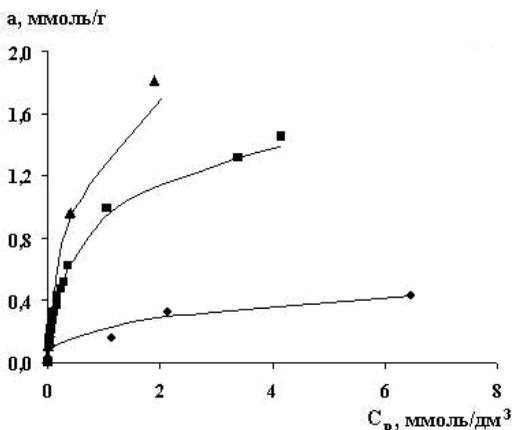


Рис. 7. Изотермы адсорбции анилина активным углем марки АГ-ОВ-1 из водных растворов: индивидуального (■); в присутствии нитробензола (●); в присутствии даутерма (▲).

Следует отметить изменение формы изотермы адсорбции анилина на АУ марки АГ-5 (рис. 8) для анилина с L на H , что может свидетельствовать об изменении механизма адсорбции и усилении взаимодействия сорбент - сорбат. Можно предположить, что нитробензол, вытесняя молекулы воды с поверхности угля, облегчает молекулам анилина доступ к поверхностным КФГ кислотного типа, т.е. увеличивает долю его специфической адсорбции.

Значения характеристической энергии адсорбции E и полуширины доступных пор (χ) свидетельствуют о том, что сорбция анилина из смеси с нитробензолом идет в основном в микропорах адсорбентов. Рассчитанная величина суммарного предельного адсорбционного объёма (W_0), занимаемого обоими

компонентами, близка к значениям, полученным из суммы предельных адсорбционных объёмов исследуемых веществ при адсорбции из индивидуальных растворов.

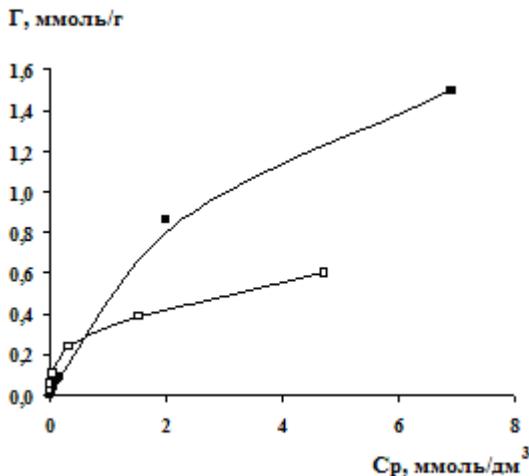


Рис. 8. Изотермы адсорбции анилина АУ марки АГ-5 из индивидуального водного раствора (заштрихованный маркер) и смеси с нитробензолом (пустой маркер).

Исследование адсорбции анилина из смеси с даутермом (эвтектическая смесь дифенила и дифенилового эфира) показала несколько неожиданные результаты [27]. Добавление даутерма к водному раствору анилина приводит росту адсорбционного извлечения последнего (рис. 7), что противоречит термодинамике адсорбции, поскольку растворимость даутерма составляет 0.02%. Величина теплоты адсорбции ($-Q$) 16 – 24 кДж/моль свидетельствует о наличие специфического взаимодействия анилина с поверхностью активного угля. Расчёт предельного адсорбционного объёма W_0 показал, что для данной системы характерна адсорбция не только в доступных по размеру микропорах, но и на поверхности мезопор и макропор. Рост адсорбции анилина зависит от структуры адсорбента (соотношения микро- и мезопор). Адсорбция даутерма позволяет вытеснить растворитель с поверхности адсорбента,

увеличивая тем самым доступ молекулам анилина к поверхностным КФГ, уменьшая однако долю анилина в объёме микропор, поскольку объёмные молекулы дифенила и дифенилового эфира блокируют часть микропор. При этом они, адсорбируясь на поверхности мезопор, могут выступать для молекул анилина вторичными адсорбционными центрами.

Анализ адсорбционного поведения исследованных азотсодержащих веществ при извлечении из индивидуальных водных растворов адсорбентом одной марки показал хорошую корреляцию величины предельной адсорбционной ёмкости с растворимостью вещества только в области высоких концентраций (рис. 9). Так высокое содержание на поверхности активного угля функциональных групп кислорода может привести к тому, что в области заполнения монослоя адсорбция менее растворимого компонента оказывается выше.

Поскольку особенностью адсорбционного поведения многих азотсодержащих веществ является их склонность к специфическому взаимодействию с поверхностью адсорбентов, представляет интерес рассмотрение влияния изменения состояния поверхности адсорбента в результате модифицирования на адсорбцию азотсодержащих соединений. Наличие неподелённой пары электронов у атома азота также позволяет образовывать сильные водородные связи, а кроме того донорно-акцепторные связи. Модифицирование проводилось раствором соляной кислоты и окислителями различного типа. Окислители были подобраны таким образом, чтобы модифицирование приводило к изменению определённой группы поверхностных групп. Так при обработке H_2O_2 приводит к снижению карбонильных групп и незначительному росту фенольных, обработка O_3 резко повышает количество карбоксильных групп, а прогрев при повышенной температуре ($250\text{ }^\circ\text{C}$) приводит к значительному росту количества фенольных групп и перераспределению соотношения карбоксильных групп различной силы [28].

Предварительная обработка адсорбентов всеми исследуемыми реагентами приводит к изменению формы изотерм адсорбции нитробензола в области низких концентраций с *L* на *S*- тип (рис. 10) [9]. Наиболее резкое

изменение наблюдается для образца, обработанного кислотой. Очевидно, изменение состояния поверхности, происходящее в процессе модифицирования, снижает долю потенциальных адсорбционных центров, с которыми взаимодействует нитробензол. Такое поведение сорбата ещё раз подтверждает физический характер адсорбции данного компонента.

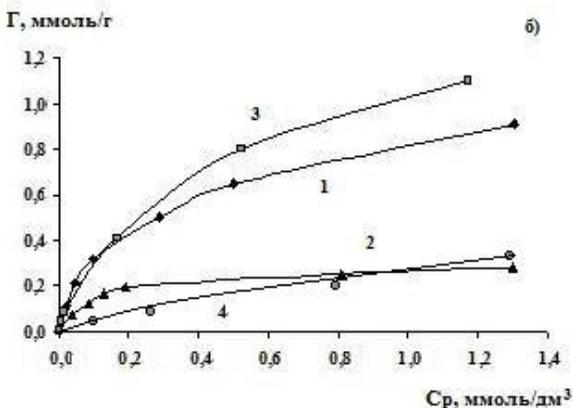
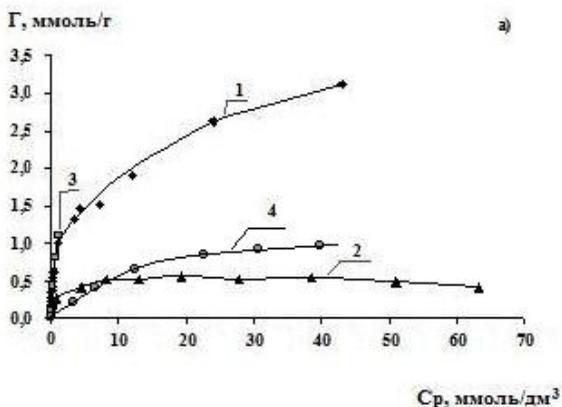


Рис. 9. Изотермы адсорбции анилина (1), пиридина (2), нитробензола (3) и ϵ -капролактама из индивидуальных водных растворов АУ марки АГ-ОВ-1: а) в широком интервале концентраций; б) в области низких равновесных концентраций.

Анилин, ϵ -капролактамы и пиридин содержат в структуре молекулы атом азота, входящий в состав аминной/амидной группы, и, следовательно, способный к образованию водородной связи с карбоксильными и фенольными поверхностными группами кислорода. Поэтому изменение состояния поверхности должно благоприятно сказаться на адсорбции данных веществ.

Исследование адсорбции анилина, ϵ -капролактама и пиридина на обработанном кислотой адсорбенте показало [9,25,29], что адсорбция анилина и ϵ -капролактама увеличивается, тогда как пиридина – уменьшается (рис. 11). Снижение адсорбции пиридина связано, очевидно, с поведением модификатора, который способен адсорбироваться на поверхности активного угля. Адсорбированные ионы водорода взаимодействуют с молекулами пиридина с образованием иона пиридиния ($C_5H_5NH^+$) (процесс контролируется кинетически). Это приводит к снижению доли молекулярного пиридина, и, следовательно, его адсорбции, поскольку ионизированные молекулы адсорбируются гораздо хуже.

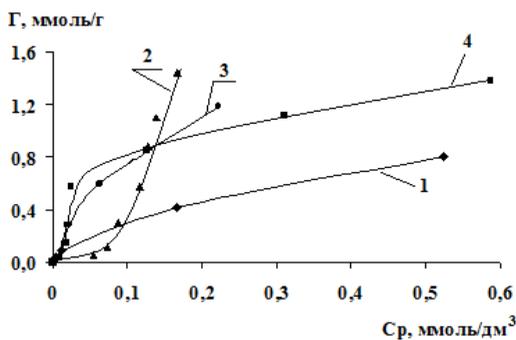


Рис. 10. Изотермы адсорбции нитробензола из индивидуальных водных растворов АУ марки АГ-ОВ-1: 1- исходным; 2- обработанным раствором HCl; 3- прогревом на воздухе при 250 °С; 4- окисленном O₃.

Предварительная обработка АУ пероксидом водорода (рис. 11) повышает адсорбцию ϵ -капролактама и пиридина, но снижает анилина. Вероятно, незначительное повышение

количества фенольных групп, способных к образованию водородной связи, в данном случае не компенсирует уменьшение количества активных центров, на которых анилин адсорбируется за счёт дисперсионного взаимодействия. Такое поведение ещё раз подтверждает предположение о преимущественно физическом характере адсорбции анилина.

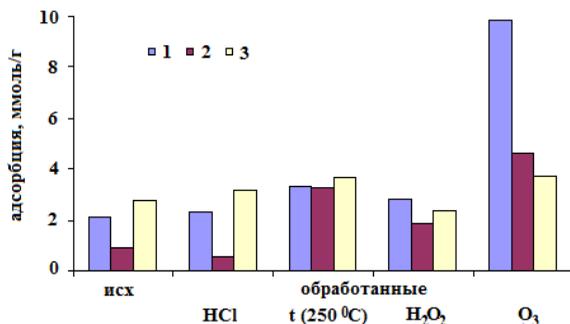


Рис. 11. Изменение адсорбционной ёмкости активного угля марки АГ-ОВ-1 по отношению к органическим веществам при модифицировании различными реагентами: 1- ε-капролактam; 2- пиридин; 3- анилин.

Обработка АУ как кислородом воздуха при повышенной температуре, так и озоном приводит к росту адсорбции анилина, ε-капролактама и пиридина. Наибольший эффект оказывает обработка озоном. Очевидно, что прирост адсорбции в данном случае связан увеличением доли специфического взаимодействия между молекулами исследуемых веществ, фенольными (в случае термической обработки) и карбоксильными (в случае обработки озоном) поверхностными группами.

Анализ адсорбции анилина, ε-капролактама и пиридина АУ, модифицированными окислителями выявил следующую закономерность: рост адсорбции компонентов обратно пропорционален их растворимости. Так увеличение адсорбции анилина (растворимость 3.64%) не превышает 15 - 35.5%, тогда как для ε-капролактама (растворимость 525 г на 100 г воды) она составляет от 35 до 370%, а для пиридина (смешивается с водой)

от 112 до 420%. Можно предположить, что чем более растворимо вещество, тем в большей степени вклад в суммарную адсорбцию оказывает специфическое взаимодействие.

Выводы.

Комплексное исследование адсорбции органических соединений различных классов позволило сделать следующие выводы. На адсорбцию веществ, взаимодействующих с поверхностью за счёт дисперсионных сил, влияние оказывает только структура активного угля. Введение в данном случае минеральных веществ не оказывает влияние на извлечение компонентов. Введение в раствор второго органического компонента может привести к снижению адсорбции, степень которой зависит от соотношения растворимости обоих компонентов. Изменение состояния поверхности адсорбента может неблагоприятно сказаться на адсорбции таких веществ.

Адсорбция веществ, имеющих в своей структуре группы, способные к специфическому взаимодействию, зависит от состояния поверхности АУ. Так, обработка активного угля кислотой благоприятно сказывается на адсорбции фенолов, поскольку адсорбированные на поверхности АУ ионы водорода подавляют их диссоциацию и, следовательно, увеличивают адсорбцию. В случае азотсодержащих соединений с аминным/амидным азотом (анилин, ϵ -капролактамы, пиридин) наибольший эффект достигается при использовании окислительного модифицирования, приводящего к росту на поверхности адсорбента карбоксильных и фенольных групп.

В случае хорошо растворимых, т.е. способных к образованию водородных связей с молекулами воды, веществ большую роль при адсорбции также оказывает изменение структуры растворов. Введение минеральных и/или органических веществ, способных упрочить данную связь, будет приводить к уменьшению адсорбции, тогда как ослабление связи растворитель – растворённое вещество будет увеличивать адсорбцию.

Список литературы:

1. Материалы к государственному докладу "О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2005 г." /

Администрация Кемеровской области. – Кемерово: ИНТ, 2006. – 320 с.

2. Материалы к государственному докладу "О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2007 г." [электронный ресурс] <http://www.ecokem.ru/004/sod.html>

3. Материалы к государственному докладу "О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2009 г." [электронный ресурс] <http://www.ecokem.ru/006/sod.html>

4. Материалы к государственному докладу "О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2011 г." [электронный ресурс] <http://www.ecokem.ru/008/sod.html>

5. Когановский А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. - М.: Химия, 1983.- 288 с.

6. Проскураков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскураков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977. – 350 с.

7. Справочник по очистке природных и сточных вод / Л.Л. Пааль, Я.Я. Кару, Х.А. Мельдер и др. – М.: Высшая школа, 1994.- 336с.

8. Кирсанов М.П. Повышение качества питьевой воды промышленных регионов на примере Кузбасса: монография / М.П. Кирсанов, Т.А. Краснова. – Кемерово: Изд-во КемТИПП, 2009. – 204 с.

9. Краснова Т.А. Очистка промышленных сточных вод от азотсодержащих органических соединений: монография / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, Н.С. Голубева - Кемерово: Изд-во КемТИПП, 2011. – 146 с.

10. Толмачев А.М. Описание адсорбционных равновесий / А.М. Толмачев // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, 2009. – т. 9, вып. 1. - С. 5-32.

11. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах / под ред. А.Ю. Цивадзе. – М.: Издательская группа "Граница". – 496 с.

12. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. - Л.: Химия, 1990.-256 с.

13. Сколубович Ю.Л. Изучение адсорбции фенола в статических условиях на углеродных сорбентах / Ю.Л. Сколубович, Т.А. Краснова, Н.А. Самойлова и др. // Известия Вузов. Строительство. – Новосибирск, 2001. - №11. - С. 98-102.

14. Тимошук И.В. Разработка технологии подготовки воды для производства напитков / И.В. Тимошук, Т.А. Краснова, Т.А. Туманова // Известия ВУЗов. Пищевая технология. - Краснодар, 2009. - №5-6. - С. 64-66.

15. Краснова Т.А. Извлечение фенола из органоминеральных смесей / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, Н.С. Голубева // Актуальные проблемы современной науки. – М., 2006. - № 4. – С. 137 – 138.

16. Шишкин В.В. Изучение равновесной адсорбции хлорфенола на углеродных сорбентах / В.В. Шишкин, В.В. Кугук, Т.А. Краснова и др. // Известия вузов. Строительство. – Новосибирск, 2006. - №8. - С.62-64.

17. Краснова Т.А. Влияние предварительной подготовки активных углей на адсорбционное извлечение *n*-хлорфенола / Т.А. Краснова, О.В. Беляева, А.К. Горелкина // Естественные и технические науки. - М., 2005. – №5 - С. 147 – 148.

18. Краснова Т.А. Разработка сорбционной технологии очистки воды от хлороформа / Т.А. Краснова, М.П. Кирсанов, О.И. Ушакова // Химия в интересах устойчивого развития. – Новосибирск, 2001.-№ 9. - С.649-653.

19. Адсорбция из растворов на поверхностях твёрдых тел: пер. с англ. //Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера.- М.: Мир, 1986. – 488 с.

20. Горелкина А.К. Адсорбционная очистка сточных вод от хлорфенола и фенола / А.К. Горелкина, И.В. Тимошук, А.В. Ожерельева // Вода: химия и экология. – М., 2011. - № 11.- С. 28 - 32.

21. Тимошук И.В. Технология подготовки бутилированной воды / И.В. Тимошук, Т.А. Краснова, Т.А. Туманова // Пиво и напитки. - М., 2009. - №5. - С. 32-33.

22. Шишкин В.В. Адсорбция хлорфенола и хлороформа в равновесных условиях при их совместном присутствии / В.В. Шишкин, В.В. Кугук, Т.А. Краснова // Известия вузов. Строительство. – Новосибирск, 2006. - №9. - С. 57-60.

23. В.П. Юстратов Исследование совместной адсорбции анилина и нитробензола углеродными сорбентами / Юстратов В.П., Краснова Т.А., Шишкин В.С. и др. // Вестник КузГТУ. – Кемерово, 2006. - №4(55). - С. 107-108.

24. В.П. Юстратов О возможности использования активных углей для извлечения капролактама из органоминеральных сточных вод / Юстратов В.П., Краснова Т.А., О.А. Алексеева // Актуальные проблемы современной науки. – М., 2001. - № 3. – С. 155 - 156.

25. Кирсанов, М.П. Сорбционное извлечение пиридина из водных сред: монография / М.П. Кирсанов, О.В.Беляева - Кемерово: Изд-во КемГИПП, 2005.- 99 с.

26. Schlücker S. Hydrogen-Bonded Pyridine – Water Complexes Studied by Density Functional Theory and Raman Spectroscopy. / Schlücker S., Singh Ranjan K., Asthana B.P. and ath. // J. Phys. Chem. A. 2001. – 105. – p. 9983 - 9989.

27. О.В. Беляева Влияние присутствия органических компонентов различной природы на адсорбцию анилина из сточных вод углеродными адсорбентами / Беляева О.В., Краснова Т.А., Аникина А.В. и др. // Вода: химия и экология. – М., 2011. - № 11.- С. 76-80.

28. О.В. Беляева Взаимодействие O_2 , O_3 и H_2O_2 с активированным углем / Беляева О.В., Краснова Т.А., Семёнова С.А. и др. // Химия твёрдого топлива. – М., 2011. - №6. – С. 61-64.

29. Юстратов В.П., Краснова Т.А. Исследование влияния предварительной реагентной обработки на адсорбцию капролактама из технологического стока. // Известия вузов. Строительство. № 10. – 2005. – с. 85-88.

УДК 628.16

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНИЧЕСКИХ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Т.В.ШЕВЧЕНКО, д.т.н., профессор
Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г.Кемерово

В практике промышленного производства для получения товарной продукции кроме основного сырья широко используются технические вспомогательные вещества, изменяющие направление и скорость технологических процессов, влияющие на качественные характеристики конечных продуктов. К таким веществам относятся коагулянты и флокулянты - продукты, предназначенные для повышения степени удаления тонкодисперсных частиц из водной суспензии и веществ, растворенных в сточных водах.

Известно, что осаждение взвешенных веществ из водных систем является необходимой стадией для многих технологических процессов при добыче минералов, нефти, угля, при производстве химической продукции, при получении питьевой воды и др.с использованием седиментации, перекачки, фильтрации, центрифугирования, отстаивания, флотации.

Коагулянты. Коагулянт – химическое вещество, которое способствует осаждению взвешенных в воде коллоидных частиц и применяется для их удаления в процессе водоподготовки. В процессе очистки сточных вод, при разделении суспензий в различных производствах наиболее широкое применение получили соли алюминия и соли железа. Большой эффект при очистке воды дает применение смешанных коагулянтов, представляющих собой смесь солей алюминия и железа.

Виды и свойства коагулянтов. Соединения алюминия.

Сульфат алюминия применяют для очистки цветных и мутных вод в интервале рН 5 – 7,5. Чем больше жесткость и меньше цветность обрабатываемой воды, тем выше оптимальные значения рН среды. С повышением содержания

водорастворимого оксида алюминия в коагулянте повышается его обесцвечивающая способность. Особенно эффективно применение сульфата алюминия для обработки вод с повышенным содержанием гуминовых и дубильных веществ .

Безводный сульфат алюминия-белый порошок с плотностью 2710 кг/м³. Плотность водных растворов сульфата алюминия (ρ) в интервале температур (t)=50-95⁰С и области концентраций (C) 0,049-0,305 кг/кг.

Сульфат алюминия выпускается в форме кусков неопределенных размеров массой до 10 кг или чешуек с содержанием 14-16,3% Al₂O₃. В небольших количествах сульфат алюминия поставляется в виде раствора, содержащего 6,7-7,7% Al₂O₃ .

Хлорид и гидроксихлориды алюминия. Из хлорсодержащих соединений алюминия наибольшее применение при очистке воды нашли хлорид алюминия и особенно гидроксихлориды типа Al₂(OH)_nCl_{6-n} . В настоящее время в промышленных масштабах производят и широко применяют в практике водоподготовки пентагидроксихлорид алюминия Al₂(OH)₅Cl, что обусловлено рядом его положительных свойств.

Пентагидроксихлорид алюминия характеризуется значительно более высоким содержанием водорастворимого алюминия, а его растворы не требуют применения нержавеющей сталей и противокоррозийной защиты аппаратуры и трубопроводов. При хранении коагулянт не слеживается и не стареет.

Хлорид алюминия (AlCl₃). Хлорид алюминия представляет собой кристаллический порошок белого цвета плотностью 2470 кг/м³, кристаллизуется в виде бесцветных псевдогексагональных пластинок. Хлорид алюминия экстрагируется этанолом .

Гидроксихлориды алюминия. Гидроксихлориды алюминия представляют собой соединения переменного состава, которые выражаются общей формулой [Al(OH)_{3-x}Cl_x]_n, где x изменяется в пределах от 0 до 3.

Применение гидроксохлорида алюминия позволяет интенсифицировать процесс водоподготовки и улучшить качество воды. Очень эффективен при обработке воды с температурой 0 - 9⁰С. Гидроксохлорид алюминия выпускают в

виде водного раствора (марка А) и в виде твердого продукта (марка Б). Внешний вид водного раствора – прозрачная бесцветная жидкость (допускаются серый или белый оттенок), срок хранения 6 месяцев; внешний вид твердого продукта – пластинки и гранулы неопределенной формы различного размера белого или желтого цвета; срок хранения 3 года .

Достоинства гидроксихлорида алюминия:

- обладает высокой коагулирующей способностью, не зависящей от температуры очищаемой воды;
- эффективен при очистке маломутных высокоцветных вод с низкой температурой;
- малое остаточное содержание алюминия в очищенной воде (на порядок ниже требований по СанПиН 2.1.4.1074-01);
- полимерные свойства, позволяющие в ряде случаев отказаться от использования флокулянтов;
- постоянство щелочности воды, расширенный диапазон оптимальных рН;
- свойства дезинфектанта, что допускает снижение дозы хлорирующего реагента;
- высокая растворимость в воде, не требует предварительного подогрева воды на стадии приготовления рабочего раствора;
- снижение образований гипсовых отложений в технологическом оборудовании и трубопроводах;
- высокое содержание основного вещества, снижающее транспортные расходы на единицу полезного компонента; имеет преимущества при сезонном завозе материальных ресурсов в труднодоступные регионы страны .

Алюминаты. В качестве коагулянта иногда применяют алюминат натрия. Обычно его используют в качестве добавки для интенсификации процесса коагуляции примесей воды сульфатом алюминия. Расход алюмината в сочетании с сульфатом алюминия колеблется в пределах $0,5 \div 2$ мг/дм³ по Al_2O_3 .

Алюминиевые квасцы. Как коагулянты, алюминиевые квасцы имеют тоже значение, что и сульфат алюминия, однако нашли более ограниченное применение. Это обусловлено, прежде всего их большой стоимостью .

Дигидроксисульфат алюминия. Технология получения дигидроксисульфата алюминия (ДГСА) с общей формулой состава $Al_2(SO_4)_2(OH)_2 \cdot 11H_2O$ до недавнего времени не была разработана, и поэтому он не применялся в качестве коагулянта, и только в последние годы, благодаря обширным исследованиям, выполненным в Институте коллоидной химии и химии воды АН Украины, было доказано, что эта соль является эффективным коагулянтом для очистки питьевых и сточных вод

Смешанные коагулянты. Большой эффект при очистке воды дает применение смешанных коагулянтов, представляющих собой солей алюминия и железа.

При очистке воды смешанным коагулянтом даже при низкой температуре не наблюдается «отлежки» (осадков оксида железа), что обусловлено образованием и осаждением хлопьев до фильтров.

Соединения железа. В качестве коагулянтов могут использоваться соли железа (III), которые ступенчато гидролизуются, и, помимо гидроксидов железа, могут образовывать и труднорастворимые гидроксоли. Они используются для очистки СВ значительно реже, в связи с особыми физико-химическими свойствами.

Особенности процесса коагуляции.

Коагуляцией называется процесс слипания частиц с образованием крупных агрегатов. В результате коагуляции система теряет свою седиментационную устойчивость, так как частицы становятся слишком крупными и не могут участвовать в броуновском движении.

Коагуляция является самопроизвольным процессом, так как она приводит к уменьшению межфазной поверхности и, следовательно, к уменьшению свободной поверхностной энергии.

Различают две стадии коагуляции.

1 стадия - скрытая коагуляция. На этой стадии частицы укрупняются, но еще не теряют своей седиментационной устойчивости.

2 стадия - явная коагуляция. На этой стадии частицы теряют свою седиментационную устойчивость. Если плотность частиц больше плотности дисперсионной среды, образуется

осадок.

Причины коагуляции многообразны. Едва ли существует какое либо внешнее воздействие, которое при достаточной интенсивности не вызывало бы коагуляцию. Известно два вида коагуляции: *концентрационная* и *нейтрализационная*.

Концентрационная коагуляция имеет место, когда она происходит под действием индифферентного электролита вследствие сжатия диффузного слоя противоионов и уменьшения абсолютного значения – потенциала [82].

Нейтрализационная коагуляция происходит при добавлении к золю неиндифферентного электролита. При этом потенциалопределяющие ионы связываются в малорастворимое соединение, что приводит к уменьшению абсолютных величин термодинамического потенциала, а следовательно, и термодинамического потенциала вплоть до нуля. При введении в коллоидный раствор электролитов, содержащих многовалентные ионы с зарядом противоположным заряду частиц, наблюдается явление "неправильных рядов". Оно состоит в том, что при добавлении к отдельным порциям золя возрастающего количества электролита золь сначала остается устойчивым, затем в определенном интервале концентраций происходит коагуляция; далее золь снова становится устойчивым и, наконец, при повышении концентрации электролита опять наступает окончательная коагуляция.

Подобные явления могут вызывать и большие органические ионы. Объясняется это тем, что при весьма малых количествах введенного электролита ионов недостаточно, чтобы коагулировать золь.

Повышение агрегативной устойчивости золя путём введения в него высокомолекулярного соединения (ВМС) называется коллоидной защитой. Происходит образование защитной пленки на поверхности золя (гидратной или ВМС), препятствующей взаимодействию частиц электролита

Флокулянты. *Флокулянты* - это водорастворимые высокомолекулярные органические соединения, которые при введении в дисперсные системы адсорбируются или химически связываются с поверхностью частиц дисперсной фазы и объединяют частицы в агломераты (флокулы), способствуя их

быстрому осаждению. История применения высокомолекулярных веществ при очистке жидкостей от взвешенных примесей уходит своими корнями в глубокую древность. Так, еще за 2000 лет до н.э. в Индии вытяжки некоторых растений, содержащие природные полимеры, применялись для очистки воды, а в Древней Греции природный полимер - яичный белок использовался для осветления вин. В XVIII-XIX веках природные полимеры - желатина и крахмал стали использовать для очистки фруктовых соков. Несмотря на столь давнюю историю, практическое применение флокуляции в промышленных процессах началось в период между 30-ми и 50-ми годами XX века.

Флокулянты использовали для очистки шахтных вод от частиц угля и глины, для выделения и обезвоживания шлаков фосфоритов при получении урановых солей, для интенсификации очистки промышленных сточных вод. Но действительно широкое применение флокулянты получили с середины 50-х годов в связи с необходимостью очистки увеличивающихся объемов сточных вод и модернизации технологических процессов, связанных с разделением твердых и жидких фаз. Когда возросший спрос в флокулянтах не мог больше удовлетворяться природными полимерами, началось внедрение органических искусственных (производных крахмала и целлюлозы) и чаще синтетических полимеров. Среди синтетических полимеров наибольшее распространение и применение получила группа полиакриламидных флокулянтов.

Флокулянты как полимерные наноструктуры. Конец XX века ознаменовался рядом важнейших открытий, имеющих стратегическое значение за счет появления новых методов исследований (электронной микроскопии высокого разрешения, зондовой сканирующей электронной микроскопии, высокоселективной масс-спектрометрии в сочетании с более совершенными методами подготовки образцов), благодаря которым стало возможным детектирование единичных молекул, изучения поведения малых ансамблей атомов и молекул.

Систематизация исследований различных объектов этими методами позволила выявить принципиально новые закономерности поведения малых ансамблей или ассоциатов

атомов и молекул, проявляющиеся в изменении их свойств и реакционной способности. В результате появилась возможность классификации химических объектов в зависимости от числа или размера возникающих ассоциатов или систем, получивших, в силу их размера, название наноструктур. Размерный интервал наноструктурных образований различного типа существует в пределах от десятых долей до сотен нанометров. Сложилось два важнейших ключевых понятий нанохимии – наночастица и нанореактор – это структура, где наночастицы проявляют свои реакционные способности .

Опубликовано немало обзорных работ по наноструктурам в металлических системах , неорганических материалах , углеродных материалах , объектах коллоидной химии. Появились первые публикации по изучению наночастиц в полимерных системах .

Анализируя возможность формирования наноструктур в полимерных системах, в первую очередь следует обратить внимание на особенности строения полимерных молекул. В соответствии с современными представлениями полимерные молекулы являются протяженными образованиями, в которых повторяющиеся звенья связаны между собой химическими связями. Макромолекулы могут быть линейными с гибкой или жесткой структурой, разветвленной с ответвлениями разного типа, сшитыми с различной плотностью сетки и даже дендримерными .

Структура полимеров может быть достаточно полно охарактеризована следующими понятиями:

конфигурация макромолекулы, строго отражающая её химическую структуру (она может быть изменена только при нарушении или перестройки химических связей);

конформация макромолекулы – геометрическое распределение входящих в макромолекулу атомов в пространстве с учетом возможного вращения фрагментов макромолекулы вокруг химических связей ($N=2M^2$);

молекулярной упаковкой макроцепей, которая определяется характером и энергией межмолекулярных связей и характеризует упорядоченность макромолекул в пространстве и между собой [229, 249].

Кроме того, полимеры представляют собой особый класс материальных объектов, структура которых отличается необыкновенным многообразием, т.к. как в самой цепи имеются клубки, пачки, глобулы, кристаллиты. Они взаимодействуют друг с другом, создавая сложные надмолекулярные структуры. Макромолекулярные образования и полимерные системы в силу своего строения всегда являются наноструктурными.

В связи с этим возникает ряд вопросов: можно ли синтезировать полимеры с заранее заданной наноструктурой, какие условия необходимы для этого и в какой степени можно управлять ими. Ответ на поставленные вопросы не очень простой, учитывая, что основные понятия нанохимии и нанотехнологии установились только в последнее десятилетие].

Анионные флокулянты. К анионным флокулянтам относятся водорастворимые полимеры, содержащие карбоксильные, сульфатные и фосфатные группы. В зависимости от константы диссоциации ионогенных групп различают сильнокислотные ($-\text{SO}_4^{2-}$, PO_4^{3-}) и слабокислотные (COOH–группы) полианиониты. Типичными слабыми поликислотами являются полиакриловая (ПМАК), альгиновая и другие кислоты. Сильные поликислоты - это полиэтиленсульфоукислота, гепарин и др.

Свойства флокулянтов.

Строение, молекулярная масса и размеры макромолекул.

Полимеры могут иметь различную химическую структуру, т.е. существуют в виде полимеров и сополимеров.

Согласно Непперу приближенные размеры макромолекул можно определить по формуле:

$$\sqrt[3]{r^2} \approx 0,06 \text{ ММ}^{1/2}(\text{нм}),$$

где ММ - молекулярная масса полимера, $\sqrt[3]{r^2}$ - среднестатистический радиус.

Данные о размерах представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Размеры макромолекул ММ

ММ, а.е.м.	$\sqrt[3]{r^2}$ (нм)	ММ, а.е.м.	$\sqrt[3]{r^2}$ (нм)
1 000	2	1 млн	60
10 000	6	10 млн	200
10 0000	20	100 млн	600

Полидисперсность полимеров. Она возникает в процессе получения ВМС, т.е. в любом полимерном продукте всегда существуют фракции разных размеров. Основные свойства ВМС зависят от их полидисперсности. Поэтому необходимо иметь приемы её регулирования. Для получения однородных ВМС производят их фракционирование или селективное осаждение. Фракционирование основано на различной растворимости полимергомологов разной молекулярной массы в различных растворителях.

Геометрия макромолекул полиэлектролитов. Для флокулянтов характерны цепочечная, линейная или разветвленная структуры макромолекул. Макромолекулы состоят из большого числа групп (звеньев), связанных между собой силами химического сродства. Эти звенья могут быть однородными (гомополимеры) и разнородными (сополимеры). Количество звеньев в макромолекулах (степень полимеризации) составляет 250-70 000, общая длина молекулярной цепочки достигает $7,5 \cdot 10 - 110 \cdot 10^2$ нм, при молекулярной массе $1 \cdot 10^4 - 3,0 \cdot 10^7$ а.е.м.

В качестве параметров, характеризующих размер и форму макромолекул, принимают среднестатистическое расстояние между концами молекулярной цепочки h , гибкость Γ , равную отношению h к молекулярной массе, и среднестатистический радиус инерции, т.е. расстояние атомов макромолекулы от центра ее тяжести. В растворах флокулянтов полиэлектролитов около заряженных макроионов, вне макромолекул и внутри них концентрируются ионы противоположного знака. Эти ионы образуют ионное облако, аналогичное слою компенсирующих ионов около грубодисперсных и коллоидных частиц.

Имеются расчетные формулы для некоторых параметров молекулярного клубка, например, формула Флори:

$$[\eta] = [(\Phi \cdot h^3) / MM] \cdot \beta, \quad (1.1.)$$

где Φ, β - константы; $\Phi \cdot \beta = 2,1 \cdot 10^{21}$

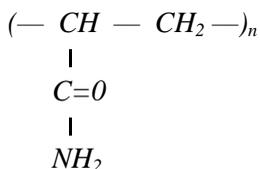
$$\Phi h^3 = V_M^\Gamma, \quad (1.2.)$$

где V_M^Γ - гидродинамический объём, занимаемый единицей массы макромолекул.

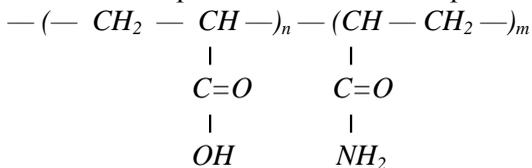
$$\Gamma = h / MM \quad (1.3.)$$

Специфичность химического строения макромолекул. Это свойство рассмотрим на примере наиболее применяемых в практике промышленного производства – флокулянтов на основе полиакриламидов. Они могут существовать в виде гидролизованных и негидролизованных форм.

Негидролизованный ПАА имеет стереорегулярное строение:



Частично гидролизованный ПАА представлен структурой:



У гидролизованного ПАА чаще всего структура нестереорегулярная.

Набухание, растворение. Набухание - это процесс взаимодействия полимеров с растворителем за счет поглощения последнего образцом высокомолекулярного соединения (ВМС), в результате которого резко (в 10-15 раз) увеличиваются объем и масса образца полимера. Набухание зависит от структуры, химического состава ВМС и растворителя, определяется степенью набухания.

Структурно-механические свойства флокулянтов. Главной реологической характеристикой растворов ВМС является вязкость, которая может быть представлена разными видами. Существует несколько видов вязкости.

Свойства полиакриламида. Необходимость специального выделения такой информации связано с широкой областью применения ПАА.

Полиакриламид представляет собой порошок белого цвета без запаха, легко растворимый при перемешивании в холодной воде. В большинстве растворителей он плохо растворим (до

1%). Такие растворители как этиленгликоль, глицерин, диоксан, пропеленгликоль и другие играют роль пластификаторов. В спирте и эфире полиакриламид нерастворим. При смешивании водных растворов полиакриламида с ацетоном высокомолекулярный продукт выпадает в виде хлопьев. Низкомолекулярный полимер в этих условиях осаждается с трудом. Обычно полиакриламид высаливается сульфатами. Вязкость его водных растворов зависит от молекулярной массы.

Молекулярный вес полиакриламида является среднестатистической величиной. При повышении температуры вязкость уменьшается. Вследствие неионного характера исходного синтезированного полиакриламида вязкость остается постоянной при рН 0 – 10, при рН более 10 раствор подвергается гидролизу и его вязкость быстро возрастает.

ПАА подвергается старению. Старение полимера характеризуется более полным разрушением межмолекулярных связей, что обеспечивает подвижность макромолекул. При этом увеличивается количество внутримолекулярных связей, в результате чего макромолекула свертывается в статистический клубок. Возможно смешение растворов ПАА с неорганическими веществами. В них в определенных концентрациях можно добавлять такие электролиты, как хлористый аммоний, сульфаты, бораты, фосфаты и др. Хорошо совместимы с полиакриламидом растворы поверхностно-активных веществ. Полиакриламид устойчив по отношению к действию жиров, масел, воска. Теоретическое содержание азота в полиакриламиде 19,7%. Практическое содержание в техническом полимере аминогрупп - 15,8 – 16,8%, карбоксильных групп – 3,6%. Содержащиеся в нем карбоксильные группы придают полиакриламиду свойства поликислоты. Константа диссоциации полиакриламида, вычисленная по данным потенциометрического титрования, составляет $4,47 \cdot 10^{-5}$. Он гигроскопичен. Его водные растворы с концентрацией около 17% при рН 3-9 могут сохраняться более года, при этом вязкость заметно не изменяется. При более высоких значениях рН вязкость постепенно повышается.

Использование флокулянтов.

Флокулянты широко применяются в различных областях промышленности для интенсификации процессов осветления растворов, обезвоживания, фильтрования, флотации, очистки сточных вод, флокуляции. Основные области применения флокулянтов представлены в таблице 2.

Так при седиментации в присутствии полиэлектролитов образуются крупные хлопья, которые быстро оседают, обеспечивая осветление раствора (рис.1.). Твердые частицы суспензий в присутствии флокулянтов обладают улучшенными транспортными характеристиками, им присуща: высокая подвижность, низкая эрозия, малая адгезия к поверхности трубопроводов. На стадии фильтрации в присутствии флокулянтов изменяется структура осадка: появляется высокая пористость, ярко выраженная гидрофобность, способствующая обезвоживанию фильтруемого материала, увеличению скорости фильтрации. При центрифугировании мелкодисперсных осадков в присутствии флокулянтов увеличивается скорость и степень обезвоживания твердой фазы. На стадии отстоя повышается скорость осветления, увеличивается производительность отстойников и сгустителей. При обогащении полезных ископаемых методом флотации известен более эффективный совмещенный процесс - флотофлокуляция - процесс обогащения в присутствии флокулянтов.

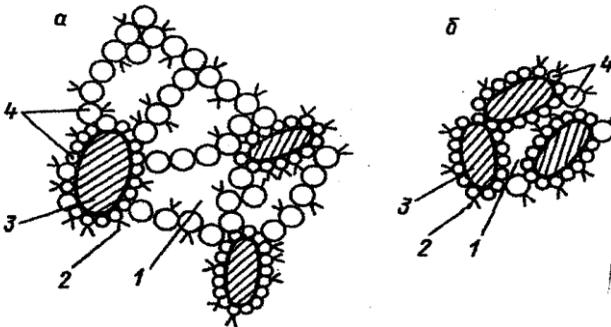


Рис.1. Структура хлопьев при малой (а) и большой (б) концентрации взвеси в очищаемой воде: 1 – захваченная вода; 2 – гуминовые вещества; 3 – глинистые частицы взвеси; 4 – частицы гидроксида алюминия.

В настоящее время накоплен достаточно большой опыт по применению различных флокулянтов в технологических условиях для решения разнородных задач

Модификация флокулянтов – один из наиболее продуктивных способов получения новых форм наноматериалов.

Ассортимент полиэлектролитов (флокулянтов), применяемых в коллоидных системах для отделения (флокуляции) твердой фазы от жидкой, достаточно широк. Но, несмотря на это, в настоящее время отсутствуют образцы этих технических веществ с набором специальных технологических свойств, так как часто химической активности промышленных образцов флокулянтов недостаточно для полного осветления промышленных суспензий. Прямым синтезом не всегда удается получить нужные полимеры. Поэтому имеется проблема «доведения» или изменения свойств известных флокулянтов до других, не присущих им ранее. Кроме того, флокулянты полученные различными синтетическими способами, по известным объективным причинам имеют ограничения по молекулярной массе. Её величина определяет основные количественные и качественные показатели процессов разделения микрогетерогенных систем. С целью изменения их селективности по отношению к различным специфическим промышленным суспензиям в качестве наиболее радикального способа направленного изменения свойств полиэлектролитов на основе исходной макромолекулярной матрицы является их химическая или физическая модификация, позволяющая изменять структуру макромолекул и вводить в них необходимые функциональные группы.

Данный эффект может быть достигнут путем химического соединения линейных структур. Выбор модификатора определяется основной задачей эксперимента. При этом возможно три варианта:

- получение бахромчатых макромолекул за счет взаимодействия однофункционального модификатора с одной функциональной группой ПАА;

- получение параллельно редко сшитых макромолекул за счет взаимодействия двух функциональных групп модификатора с двумя макромолекулами ПАА;

- получение сложных блочных структур за счет тройных взаимодействий макромолекул с модификатором, имеющим не менее трех функциональных групп.

Из сказанного следует, что типом макромолекулярных структур модифицированных флокулянтов можно управлять правильным подбором модификатора. Поэтому на стадии планирования эксперимента с заранее заданными эксплуатационными свойствами модифицированного полиэлектролита должны выбираться соответственно моно-, би- или многофункциональные органические соединения с химически активными группами по отношению к функциональным группам выбранных флокулянтов.

Для разделения суспензий наиболее эффективны флокулянты, модифицированные бифункциональными модификаторами. Среди известных химически активных по отношению к ПАА бифункциональных органических соединений выбираются наиболее доступные.

В процессе межмолекулярной сборки блочных структур предполагалось получение химических соединений за счет специфических (с образованием ковалентных или водородных связей) взаимодействий между функциональными группами модификатора и полиэлектролита, а также благодаря воздействию физических факторов.

Известно, что полиэлектролит марки Магнафлок имеет два вида функциональных групп (карбоксильную - COOH , амидную - NH_2 группы и карбоксилатную группу - COONa). Подбор модификаторов производился с учетом их химических свойств. В качестве модификаторов были выбраны вещества, относящиеся к разным классам, обладающие химической активностью по отношению к основным функциональным группам флокулянта: гликоли (пропиленгликоль - две гидроксильные группы) и аминокислота глицин (α -аминоуксусная кислота - аминная и карбоксильная группы), входящая в состав белков молочной сыворотки. Подобный выбор модификаторов не случаен. Наличие в них двух

химически активных функциональных групп, способствует их взаимодействию с функциональными группами флокулянта, которое может происходить за счёт образования ковалентных или водородных связей. Выбранные вещества являются бифункциональными. Это условие является неперенным для соединения двух цепей.

Ассортимент полиэлектролитов.

Таблица 2

Твердые катионные продукты.

Продукт	Химическое строение	Ионный характер	Классификация по молекулярной массе	Рабочий диапазон pH
Magnaflo с 455	Полиакриламид	катионный возрастающий	5	
Zetag 41	Полиакриламид		2	2-9
*Zetag 32	Полиакриламид		5	2-9
Zetag 34	Полиакриламид		5	2-9
Magnaflo с 292	Полиакриламид		2	2-9
Zetag 7650	Полиакриламид		5	2-9
Magnaflo с 592	Полиакриламид		5	2-9
*Zetag 92	Полиакриламид		5	2-9
Zetag 43	Полиакриламид		2	2-9
Zetag 47	Полиакриламид		3	2-9
Zetag 50	Полиакриламид		4	2-9
Zetag 65	Полиакриламид		4	2-9

Продолжение таблицы 2

Zetag 59	Полиакриламид		4	2-9
Zetag 48	Полиакриламид		5	2-9
Zetag 63	Полиакриламид		3	2-9
*Zetag 66	Полиакриламид		4	2-11
Zetag 64	Полиакриламид		5	2-11
Zetag 7652	Полиакриламид		5	2-11
Zetag 80	Полиакриламид		4	2-11
Zetag 53	Полиакриламид		4	2-11
Zetag 7653	Полиакриламид		5	2-11
*Zetag 57	Полиакриламид		3	2-11
*Zetag 55	Полиакриламид		4	2-11
*Zetag 87	Полиакриламид		3	2-11
Zetag 7502	Полиакриламид		4	2-11
Zetag 7503	Полиакриламид		4	2-11
*Zetag 89	Полиакриламид		5	2-11
Zetag 7651	Полиакриламид		5	2-11
Magnaflo с 368	Полидадмак		1	2-11
Fixacol 132	Полидадмак		2	2-11

*Стандартные продукты

Классификация по молекулярной массе:

1 - низкая, возрастающая до 1000 000, 5 - высокая, до 20 000 000.

Твердые анионные продукты.

Продукт	Химическое строение	Ионный характер	Классификация по молекулярной массе	Рабочий диапазон pH
*Magnafloc 351	Полиакриламид	Неионогенный	4	1-11
Magnafloc 333	Полиакриламид	Неионогенный	5	1-11
*Magnafloc E 10	Полиакриламид	Анионный возрастающий	5	5-11
Magnafloc E 24	Полиакриламид		3	5-11
Magnafloc 338	Полиакриламид		5	5-11
Magnafloc 139	Полиакриламид		2	5-11
Magnafloc 3105	Полиакриламид		5	5-11
*Magnafloc 155	Полиакриламид		5	5-11
Magnafloc 342	Полиакриламид		5	5-11
Magnafloc 1011	Полиакриламид		5	5-11
Magnafloc 3127	Полиакриламид		5	5-11
*Magnafloc 156	Полиакриламид		5	5-11
Magnafloc 336	Полиакриламид		5	5-11
Magnafloc 919	Полиакриламид		5	5-11

 Продолжение таблицы

*Filtafloc 336	Полиакриламид		2	5-11
Magnafloc 525	Полиакриламид		2	5-11
Magnafloc 611	Полиакрилат		2	5-14

*Стандартные продукты

Классификация по молекулярной массе:

1 - низкая, возрастающая до 1000 000, 5 - высокая, до 20 000 000.

**НОВЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
 ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ
 РАЗЛИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

Л.Ф. Комарова Заслуженный эколог РФ, д.т.н., профессор,
 Алтайский государственный технический университет
 им.И.И.Ползунова, г.Барнаул

В Алтайском крае и соседних с ним регионах в настоящее время имеется значительный спектр экологических проблем, связанных как с эксплуатацией достаточно старых «грязных» производств, так и с отсутствием современных подходов в вопросах комплексного использования ресурсов. Возможности рационального использования водных ресурсов и требования сохранения водной среды для большинства регионов являются лимитирующим фактором социально-экономического развития. Экономически эффективное и экологически безопасное водопользование можно обеспечить путем снижения водоемкости производства, разработки и внедрения на предприятиях замкнутых водооборотных циклов и ресурсосберегающих процессов, основанных на современных технологиях очистки воды. Решение таких задач возможно на основе развития фундаментальной науки и комплексного научно-технического подхода.

На кафедре химической техники и инженерной экологии Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова (АлтГТУ) уже более 10 лет ведется работа по созданию новых, экологически ориентированных технологий очистки воды. Коллектив исследователей в настоящее время включает 12 кандидатов наук, 1 доктора наук, 7 аспирантов, которые работают в рамках научной школы «Разработка теоретических основ и практической реализации малоотходных ресурсосберегающих технологий, очистка природных и сточных вод»

Результаты научно-исследовательской работы успешно коммерциализуются: так, для реализации наукоемкой продукции созданы малые предприятия инновационного бизнеса: ООО «НПО Акватех» и ООО «НПО Фильтerra», которые поставляют на рынок высокотехнологическую продукцию.

Одним из направлений исследований в рамках научной школы является получение новых видов сорбционно-ионообменных материалов из различного сырья для очистки сточных и природных вод. В качестве основы для получения таких сорбентов выступают минеральные базальтовые волокна, бентонитовые глины, древесные отходы, органические полимеры. Данные компоненты различными способами модифицируются в зависимости от решаемых задач, им придается определенная внутренняя структура и форма. Полученные в результате сорбционные материалы имеют невысокую стоимость, не требовательны к воде, подаваемой на очистку и высоко эффективны для удаления многих загрязнений.

Реализацией комплексного подхода в создании таких материалов является вовлечение в их производство древесных отходов. В качестве последних могут быть использованы различные продукты растительного происхождения, например, семена люцерны, клевера, фасоли, рисовая шелуха, пенья древесина торфяной залежи, древесные опилки. Учитывая значительное количество деревоперерабатывающих предприятий на территории России, одним из перспективных направлений разработки сорбентов на основе природных

материалов является использование древесных отходов, в частности, опилок.

Процессы переработки древесины отличаются сравнительно невысокими коэффициентами использования сырья и образованием большого числа отвалов, из-за которых из хозяйственного оборота исключаются значительные территории. При длительном хранении древесные отходы разлагаются с выделением углекислого газа, фенольных соединений и других веществ, которые обладают токсичными и мутагенными свойствами. Поэтому проблема рационального использования древесного сырья представляется важной с точки зрения предотвращения загрязнения окружающей среды и выбора оптимальных направлений использования древесных отходов.

Однако непосредственное применение природных материалов в качестве сорбентов ограничивается в силу их невысоких сорбционных характеристик. В этой связи возникает задача повышения их сорбционной способности путем применения различных способов модификации с использованием доступных реагентов и простых технологических операций.

Коллективом исследователей кафедры ХТИЭ предложено использовать в качестве основы для получения сорбента отходы деревообрабатывающей промышленности – древесные опилки. Их сорбционная емкость по ионам металлов (меди, никеля, цинка), как показали исследования, невелика и составляет порядка 3-10 мг/г. Для увеличения поглотительной способности опилок нами предложено использовать различные способы обработки – механические, физические, химические и физико-химические, включая термическую обработку.

Для этих целей осуществлялась модификация опилок. В качестве модификаторов использовались: растворы ортофосфорной (5%), соляной (0,5 М, 1,0 М) кислот и гидроксида натрия (0,5 %). Обработка заключалась в пропитке опилок указанными растворами в течение 24 ч при комнатной температуре, отмывке от избытка модифицирующих веществ дистиллированной водой и последующей сушке при температуре 120 °С.

Изучение сорбционных характеристик данных материалов проводилось по стандартной методике. Количество сорбированного металла (сорбционная емкость A , мг/г) рассчитывалась по формуле

$$A = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) \cdot V}{m \cdot 1000}$$

где $C_{исх}$, $C_{равн}$ – исходная и равновесная концентрации ионов меди в растворе соответственно (мг/л), V – объем пробы (мл), m – масса навески сорбента (г).

Сравнительный анализ влияния различных способов обработки древесных опилок на их сорбционные свойства показал, что их сорбционная емкость по отношению к ионам металлов больше в сравнении с немодифицированными примерно в 1,5 раза. Так, максимальная степень извлечения ионов меди отмечена для опилок, обработанных раствором щелочи (24 мг/г). Высокие результаты (до 21 мг/г) показали опилки, модифицированные 1,0 М раствором соляной кислоты. Опилки, модифицированные 5 % раствором ортофосфорной и раствором 0,5 М соляной кислот (материалы 3 и 4), имеют сопоставимую сорбционную емкость в широком интервале концентраций, но более низкую по сравнению с выше рассмотренными.

Улучшение сорбционных свойств модифицированных древесных опилок по сравнению с немодифицированными можно объяснить тем, что в процессе обработки реагентами предположительно увеличивается удельная поверхность опилок, возрастает количество активных функциональных групп и их доступность для ионов металла.

С целью еще большего увеличения сорбционной способности опилок на последние наносили бентонитовые глины – природные неорганические материалы, обладающие низкой стоимостью, доступностью, развитой микропористой структурой, а, следовательно, высокими сорбционными свойствами, обусловленными наличием в составе бентонита монтмориллонита – природного ионообменного комплекса. Монтмориллонит определяет основные свойства бентонита – дисперсность, адсорбционную и связующую способность,

набухаемость, способность к катионному обмену и образованию суспензий. В практике очистки воды достаточно большое количество работ посвящено использованию именно бентонитов.

Кристаллическая решетка всех бентонитов состоит из слоев, которые образуют трехслойный пакет. Крайние верхний и нижний слои пакета состоят из тетраэдров Al, SiO₄. Между тетраэдрическими слоями расположен слой, состоящий из октаэдров Al и Fe [Ошибка! Закладка не определена.]. Благодаря отрицательному заряду, на поверхности пакета располагаются катионы Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и Fe²⁺. В результате взаимодействия с водой вокруг этих катионов могут образовываться гидратные оболочки, и агрегат пакетов при этом набухает. Наибольшей гидратирующей способностью обладают ионы щелочных металлов, в первую очередь, натрия, существенно меньшей – обладают ионы щелочноземельных металлов – кальция и магния. Эти бентониты получили название соответственно щелочных и кальциевых или кальциево-магнезиальных (щелочно-земельные разновидности). Кальциевые и кальциево-магнезиальные бентониты можно перевести в разряд натриевых путем их обработки растворами натриевых солей.

На территории России выделяются несколько крупных регионов, в которых находятся месторождения бентонитов: Восточно-Европейская платформа, Урал, Западно-Сибирская платформа, Дальний восток. Как правило, глубина залегания бентонитовых глин достаточно небольшая и не превышает 20 м. Это делает возможным их добычу открытым способом, и соответственно снижает стоимость.

Исследование морфологии частиц естественных монтмориллонитов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что он представляет собой скопление агрегатов из равноразмерных тонкодисперсных чешуйчатых частиц, средний размер 500×1000 нм (рисунок 1а). Частицы натриевой формы монтмориллонита имеют редко встречающуюся удлиненную брусковидную, желобкообразную форму. Размер желобков

составляет 50-150 нм в поперечнике, длина 700-1000 нм (рисунок 1б).

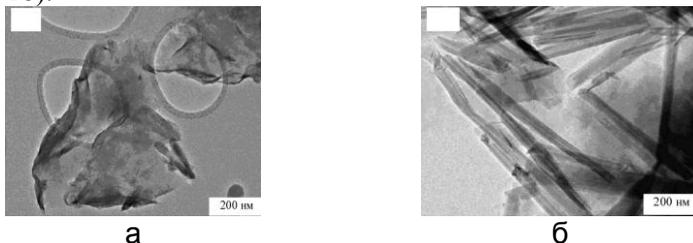


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки монтмориллонитов: а – кальциевая форма; б – натриевая форма

Различие морфологических форм связано со строением октаэдрического слоя монтмориллонитов и с содержанием в них катионов Fe^{3+} , Mg^{2+} , замещающих ионы алюминия. Известно, что такие удлиненные формы образуются в результате замещения ионов Al^{3+} , находящихся в кристаллической решетке, ионами Fe^{3+} , Mg^{2+} , размеры которых не соответствуют октаэдрическим позициям алюмооксидного каркаса. В результате возникают линейные напряжения в кристаллической решетке.

Как показали ранее проведенные исследования по сорбции ионов тяжелых металлов, бентониты обладают большей сорбционной емкостью по сравнению с древесными опилками, однако в чистом виде не могут быть использованы ввиду образования с водой трудноотделимой суспензии. Нами была исследована сорбционная емкость бентонитовых глин Таганского (Восточный Казахстан) и Хакасского месторождений.

Для увеличения и регулирования пористой структуры, изменения химической природы поверхности и увеличения сорбционной емкости бентонитовые глины подвергали различным видам активации. Проведенные ранее исследования показали, что для активации бентонита лучше использовать раствор карбоната натрия, чем хлорида натрия, так как в этом случае сорбционная емкость увеличивается более значительно. Именно бентонит содовой активации использовался для приготовления сорбционно-ионообменных материалов.

Получение сорбционного материала осуществлялось поочередно смешением опилок различных модификаций с бентонитом содовой активации в соотношении бентонит : опилки, равном 1 : 2, после чего смесь подвергалась высушиванию, измельчению и последующей термической обработке. Полученный в результате сорбент получил название «Беном»

Внедрение в модифицированные опилки бентонитовых глин значительно увеличивает сорбционную емкость материала. Например, максимальная степень извлечения ионов меди на таком сорбенте достигает 40 мг/г.

При применении сорбентов в фильтровальных аппаратах наряду с сорбционными, важное значение имеют и механические свойства. Они позволяют определить возможность проведения регенерации материала, на которую влияет степень истирания материала. Поэтому одной из основных характеристик сорбента является механическая прочность на истирание. Другая важная характеристика – параметры пористости структуры материала, которая определяет макросвойства сорбента.

Для выбора лучшего модификатора опилок были определены механическая прочность на истирание и суммарный объем пор полученных сорбентов. Наибольшая механическая прочность наблюдается у материала с опилками, модифицированными 5-% раствором ортофосфорной кислоты. Сорбенты с использованием в качестве модификатора растворов соляной кислоты имеют схожую прочность. Наименьшая механическая прочность наблюдается у материала при обработке опилок гидроксидом натрия. При этом наибольший суммарный объем пор зафиксирован у материала при использовании в качестве модификатора раствора 0,5 М соляной кислоты.

Полученный сорбент на основе древесных отходов после использования можно многократно регенерировать раствором соды. Отработанный же сорбент после регенерации (т.е. без загрязнений) может быть утилизирован методом сжигания, при этом несгоревшая минеральная фракция (бентонитовая глина и

зола) может быть вновь использована при получении новых порций материала.

Проведенные исследования показали, что сорбент на основе бентонита содовой активации и модифицированных древесных опилок может применяться для очистки воды от соединений металлов. Для улучшения сорбционных свойств древесных опилок и лучшего закрепления бентонитовой глины нами рекомендовано использовать в качестве модификатора раствор 0,5 М соляной кислоты, так как это обеспечивает достаточные механические и сорбционные свойства.

Сложность при использовании бентонитовых глин заключается в том, что их необходимо предварительно нанести в виде тонкого слоя на подготовленный каркас, что предотвращает унос частиц бентонита при фильтровании. При нанесении бентонита необходимо учитывать: пористость материала, на который намывается бентонит, возможность его регенерации, доступность и стоимость. Каркас должен обеспечивать высокую порозность слоя. В качестве материала каркаса нами было предложено, помимо древесных опилок, использовать минеральное базальтовое волокно, полимерные связующие (парафины). В результате был получен ряд других материалов, способных очищать воду от соединений железа, марганца, солей жесткости, нефтепродуктов, поверхностно-активных веществ.

Синтезированные на кафедре химической техники и инженерной экологии АлтГТУ сорбенты способны эффективно извлекать загрязнения из воды подземных водных источников. Подземные воды имеют большую защищенность от антропогенных воздействий, чем поверхностные. Их основным недостатком является большое содержание ионов железа и марганца, которые негативно влияют на трубопроводную арматуру, образуя трудноудаляемые отложения на теплообменной аппаратуре.

Для удаления из воды соединений железа коллективом исследователей был получен каталитически активный фильтрующий материал «Бентосорб». Данный материал обладает как ионообменными, так и сорбционными свойствами,

включает в себя комбинацию базальтовых волокон и активированных бентонитовых глин.

Другим направлением развития волокнистых сорбентов является нанесение каталитических пленок из оксидов марганца. Как показали проведенные исследования гидродинамики волокнистых сорбентов, наиболее эффективным устройством для его применения является патронный фильтр с радиальным способом фильтрации. Полученные волокнистые сорбенты на основе базальтовой матрицы имеют следующие преимущества:

- большую удельную поверхность;
- малый размер поровых каналов загрузки (0,5-3 мкм);
- возможность регенерации обратной промывкой (без взрыхления).

Очистка воды от соединений железа и марганца с применением волокнистых сорбентов может быть организована двумя способами. Первый способ предполагает подачу исходной воды в аэратор, затем в фильтры-обезжелезиватели с загруженным в них материалом, где происходит каталитическое окисление ионов железа и марганца в гидроксиды, но последние не осаждаются на зернах загрузки за счет высокой скорости фильтрования. Задержание загрязнений осуществляется на радиальном картридже «Бентосорб-20», регенерация которого осуществляется кратковременной обратной промывкой. Такой фильтр-элемент может эксплуатироваться в течение 3 месяцев и затем подлежит замене. Реализация данной схемы очистки воды позволяет уменьшить объем используемого фильтрующего материала в колоннах на 70%, увеличить время фильтроцикла для фильтров в 3 раза, сократить объем воды на регенерацию примерно в 5 раз.

Второй способ применения волокнистых сорбентов предполагает проведение стадий окисления и фильтрования в одном аппарате. В качестве каталитического сорбента используется материал на основе базальтовых волокон, с нанесенным на них слоем из оксидов марганца. Материал находится в фильтрующей колонне в виде радиальных фильтр-патронов. Данный способ очистки воды позволяет осуществлять движение жидкости в аппарате тангенциально к фильтр-

элементу и задерживать коллоидные гидроксиды на внешних слоях волокон матрицы сорбента.

Для очистки воды от соединений жесткости в качестве основы сорбционно-ионообменного материала также использовалось базальтовое волокно. Однако ввиду большого содержания в нем кальция его необходимо было предварительно подвергнуть выщелачиванию раствором соляной кислоты. После этого бентонит наносили на выщелоченное базальтовое волокно в различных соотношениях. Значение сорбционной емкости по ионам жесткости для данных материалов составило от 1,5 до 2 мг-экв/г.

Все разработанные на кафедре химической техники и инженерной экологии АлтГТУ сорбционно-ионообменные материалы для очистки воды являются интеллектуальной собственностью авторов и запатентованы:

1. Способ получения фильтровально-сорбционного материала. Авторы Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова, И.А. Лебедев, В.А. Сомин. Патент на изобретение РФ. 2007128249/15; заявл. 23.07.2007; опубл. 10.02.2009.

2. Способ получения сорбционно-ионообменного материала. Авторы В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова Л.В. Куртукова, Е.В. Кондратюк, И.А. Лебедев. Патент на изобретение № 2394628 от 20.07.2010 по заявке № 2009109670 от 17.03.2009, опубл. 20.07.2010.

3. Напорный фильтр. Авторы Е.В. Кондратюк, В.О. Буравлев, А.Г. Топчиев, Л.Ф. Комарова. Патент на полезную модель № 98937 от 19.05.2010 с приоритетом, опубл. 10.11.2010.

4. Способ получения сорбционного материала. Авторы Сомин В.А., Фогель А.А., Комарова Л.Ф. Патент на изобретение РФ (по заявке №2011132548/16 от 20.03.2011).

Разработанные материалы для очистки воды успешно применяются на различных предприятиях Алтайского края: Барнаульская ТЭЦ-2 ОАО «Кузбассэнерго», ОАО «Барнаултрансмаш», ООО «Барнаул РТИ», ОАО «Алттранс», ООО «Алтайский кондитер», и др.

Таким образом, исследования, проводимые научным коллективом кафедры химической техники и инженерной

экологии АлтГТУ по созданию инновационных материалов для очистки воды от различных загрязнений, позволяют решать вопросы организации замкнутых водооборотных циклов на предприятиях и снабжения населения качественной питьевой водой.

**РЕСУРСЫ, КАЧЕСТВО, ВОДОПОЛЬЗОВАНИЕ, ОХРАНА
ВОДОЕМОВ И ИХ БАССЕЙНОВ**

УДК 614.715.621.311.22

**ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНЫХ
ВОДОЕМОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ**

Г.В. Сакаш, Е.В. Колдырев

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Приведены данные по режиму водопользования и качеству природных водоемов Красноярского края за ряд последних лет. Показаны динамики техногенной нагрузки на водоемы и изменение качества воды по санитарно-химическим показателям. Оценены причины ухудшающегося качества воды и предложены меры по улучшению экологического состояния природных водоемов.

Ключевые слова: экологическое состояние водоемов, сточные воды, загрязняющие вещества, экологический ущерб от сброса вредных веществ, нефтепродукты, взвешенные вещества, хлориды, сульфаты, тяжелые металлы, водохранилища, гидроэлектростанции (ГЭС), устойчивое развитие, техногенная нагрузка, санитарно-химические и микробиологические показатели.

Экологическая доктрина Российской Федерации (2002 г.) основана на стратегии устойчивого развития страны и входящих в ее состав регионов. Устойчивое развитие России может быть обеспечено, в том числе, при условии сохранения природных систем и соответствующего качества окружающей среды, включая природные воды.

В резолюции III Всероссийской конференции «Новые приоритеты национальной экологической политики в реальном секторе экономики» (27.11.07 Москва, Кремль) подчеркивается: «...Около 25 % заболеваемости населения обусловлено загрязнением окружающей среды, при этом загрязнение источников водоснабжения оказывает самое сильное негативное воздействие на здоровье населения. Загрязненная вода вызывает до 80 % всех известных болезней, в том числе заболеваний

эндокринной, кроветворной, пищеварительной, мочеполовой систем организма человека, на 30 % ускоряет процесс старения».

Результаты наблюдения за качеством воды в поверхностных природных водоемах Красноярского края показывают, что в последние годы имеет место устойчивая тенденция к его ухудшению.

Особенно это проявляется в природных водоемах вблизи крупных городов региона и по санитарно-химическим показателям качества воды. Доля проб воды, не отвечающих гигиеническим нормативам, увеличилась с 8,0% в 1999 г. до 25,6% в 2010 г. [1,2]. В табл. приведены данные по уровню техногенной нагрузки, обусловленной сбросами вредных веществ в природные водоемы Красноярского края, в период 1995 -2010 г.г. и качеству воды в них, оцениваемых санитарно-химическим и микробиологическими показателями.

Таблица 1

Динамика сброса загрязнений и показателей качества воды в природных водоемах Красноярского края (створы хозяйственно-питьевого водоснабжения) в 1995-2010 г.г.

Период (год)	Валовый сброс загрязнений, тыс. условных тонн	% проб воды, не соответствующих гигиеническим показателям:	
		санитарно- химическим	микро- биологическим
1	2	3	4
1995	373,4	н/д	н/д
1996	417,2	н/д	н/д
1997	468,1	н/д	н/д
1998	330,0	5,5	31,5
1999	295,2	8,0	31,9
2000	293,9	12,0	31,0
2001	283,6	18,0	29,0
2002	304,3	18,4	16,8
2003	231,3	19,3	24,9
2004	272,3	11,4	30,2
2005	240,0	11,0	7,1

Продолжение таблицы 1

2006	215,2	12,8	7,1
2007	241,3	17,1	10,9
2008	282,0	21,3	24,0
2009	227,4	18,2	4,6
2010	210,9	25,6	12,4

Примечание: н/д – нет данных.

Уровень химического загрязнения воды в створах хозяйственно-питьевого водоснабжения населения возрастает. Высокие уровни химического загрязнения воды в последние годы отмечаются в реках Енисей (г. Минусинск, г. Красноярск, г. Лесосибирск), Чулым (г. Назарово), Кан (г. Канск).

Принимают сточные воды в Красноярском крае, в основном, те же крупные реки Чулым, Кан (правый приток реки Енисей), Енисей.

Вместе с производственными стоками в природные водные объекты сбрасывается большое количество нефтепродуктов, взвешенных веществ, хлоридов, сульфатов, солей жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) [3], солей тяжелых металлов и других микрокомпонентов (*Pb, Cu, Zn, Co, V, Cr, Ni, Ti, Mn, Ga, Mo, Ba, Be, Sr, Zr, B*) [3].

Основными загрязнителями реки Енисей являются предприятия г. Красноярска. Значительное количество загрязнений поступает в реку Енисей через его правый приток – реку Кан, в которую сбрасывают стоки предприятия г. Канска и г. Зеленогорска.

Основная масса загрязнений, сбрасываемых со стоками в реку Чулым, образуется на предприятиях крупных городов: г. Ачинск, г. Назарово, г. Шарыпово.

Объем сточных вод, поступающих в реку Енисей и ее приток- реку Кан составляет 64,5% от всего объема стоков Красноярского края. В реку Чулым сбрасывается 35,1% общего сброса сточных вод [1,2]. Таким образом, эти реки принимают 99,6% всех стоков Красноярского края.

По данным Минэнерго России» доля теплоэнергетики в общем объеме используемой воды промышленностью страны

составляет 70%, из которых 90% сбрасывается в поверхностные водоемы, в том числе, 4% загрязненных стоков.

При изучении перечня предприятий, участвующих в сбросе сточных вод в реки Красноярского края обращают на себя внимание следующие обстоятельства.

Особенностью водопользования в Красноярском крае является использование еще большего по сравнению с другими регионами количества природных вод на нужды теплоэнергетики. Доля предприятий этой отрасли составляет до 83% годового использования воды по краю [1,2].

По данным Енисейского бассейнового водного управления объем «свежей» воды, забранной на нужды теплоэнергетики из природных водоемов в 2010 году в Красноярском крае составил 1766,9 млн. м³.

После использования в производственном цикле, обратно в природные водоемы сбрасывается около 95% от забранного первоначально объема воды. При этом годовой объем производственных сточных вод, сбрасываемых в природные водоемы после использования на теплоэнергетических объектах достигает 1676,3, млн. м³/год (данные за 2010 г.), из которых 253,1 млн. м³ относятся к категории загрязненных и недостаточно очищенных, а 1423,2 млн. м³ – к категории условно чистых.

Динамика сброса в поверхностные водоемы нормируемых в настоящее время загрязняющих веществ от промышленных предприятий Красноярского края в период 1995-2010 г.г. [1,2] показывает, что имеет место значительное их снижение.

Стабильно снижался как валовый сброс загрязнений, так и сброс в водоемы всех отдельных веществ.

При этом общий сброс промышленных стоков в природные водоемы за период 1995-2010 г.г. значительных изменений не претерпел. Тем не менее, тенденция ухудшения качества воды в последние годы налицо.

По принятой в России классификации реки Енисей, Кан, Чулым отнесены к категории рыбохозяйственных водоемов 1-ой категории. Это означает, что к качеству воды в них предъявляются самые жесткие требования.

Экологический ущерб, наносимый рекам Енисей, Кан, Чулым сбросами в них промышленных стоков ТЭС, определенный с учетом региональных особенностей негативного воздействия хозяйственной деятельности на состояние водных ресурсов составляет значительную величину.

Экологический ущерб, наносимый природным поверхностным водоемам от сброса в них с промышленными стоками ТЭС Красноярского края взвешенных веществ, нефтепродуктов, сульфатов, хлоридов, солей жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) составляет 280 млн. руб. в год.

Экологический ущерб, наносимый природным поверхностным водоемам от сброса тяжелых металлов и других микрокомпонентов (*Pb, Cu, Zn, Co, V, Cr, Ni, Ti, Mn, Ga, Mo, Ba, Be, Sr, Zr, B*) в этих условиях составляет 18 млн. руб. в год.

Общий ущерб рекам Енисей, Кан, Чулым от сброса в них промышленных стоков ТЭС Красноярского края таким образом составляет около 298 млн. руб. в год.

К чему приводит неудовлетворительное состояние окружающей среды, в том числе воды? Анализ видов заболеваемости населения в последнее время показывает, что имеется устойчивый рост заболеваний, связанных с последствиями воздействия на человека техногенной нагрузки. У детей, подростков и взрослых (все виды возрастов) имеется рост заболеваний связанных с новообразованиями, болезнями крови, кроветворных органов и отдельные нарушения, вовлекающие иммунный механизм и вызывающие болезни эндокринной системы, расстройства питания и нарушения обмена веществ, болезни нервной системы, болезни системы кровообращения, болезни мочеполовой системы, врожденные аномалии. Наибольший уровень заболеваемости наблюдается у детей в возрасте до 14 лет.

Оценка причин ухудшения качества воды в природных водоемах Красноярского края показала, что это является следствием общей деградации их экологического состояния. Самоочищающаяся емкость водоемов превышена и они не справляются уже с поступающими в них загрязняющими веществами, даже с учетом снижения

их массы в последние годы. В отношении реки Енисей необходимо также учитывать, что самоочищающая способность реки в настоящее время значительно подорвана из-за устройства на ней ряда гидроэлектростанций (Саяно-Шушенская ГЭС, Майнская ГЭС, Красноярская ГЭС).

Для обеспечения устойчивого экономического развития региона необходимо выработать эффективные меры по улучшению экологического состояния водоемов, включающие снижение техногенной нагрузки и восстановление самоочищающей способности природных водоемов.

Список литературы:

1. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды Красноярского края в 2003 г.» /Главное управление природных ресурсов и охраны окружающей среды МПР России по Красноярскому краю, Красноярск, Кларетианум, 2004, -218 с.
2. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды Красноярского края в 2010 г.» / Министерство природных ресурсов Красноярского края, Красноярский филиала ФГУП «Госцентр «Природа», Красноярск, 2011, -280 с.
3. Г.В. Сакаш, Т.А. Сакаш. Экологический ущерб от сброса сточных вод ТЭС в водоемы Красноярского края.- Промышленная энергетика.- М., 2004, № 10.

УДК 628.16

**ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ И ПРОБЛЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ
НАСЕЛЕНИЯ ИРАКА**

Аль-Харам Тами
г. Багдад, Ирак

На протяжении всей истории человечества идет борьба за ресурсы. Именно они являются движущей силой, определяющей

мир и порядок в разные периоды развития общества. Такие ресурсы, как земля, золото, алмазы и т.д. всегда играли важную роль. В последнее столетие ведущая роль принадлежит энергоресурсам: нефти и газу. Особенность этих ресурсов заключается в их невозобновляемости. Недалеко то уже вполне обозримое будущее, когда они будут исчерпаны. За обладанием энергоресурсами уже сейчас идет реальная, порой, кровавая борьба (примером тому Ирак). Борьба идет не за то, у кого больше нефти и газа, а за то, кому их хватит на больший период времени – на перспективу.

Существует еще такой природный ресурс, как вода, без которой невозможна жизнь на земле. В отличие от энергоресурсов значительная часть водных ресурсов возобновляема. Тем не менее, по разным причинам уже сейчас наблюдается значительный дефицит ресурсов пресной воды. Дефицит пресной воды представляет собой значительную проблему, т.к. только около 3% воды является пресной, а остальная часть находится в океанах и морях. Постепенно человечество пришло к тому, что воду почти из всех пресных поверхностных водных объектов для питьевых целей невозможно использовать для питьевых целей без специальной обработки. Значительная часть воды сосредоточена в ледниках и в подземных пластах. Эту воду также непосредственно использовать не всегда представляется возможным. Важно отметить, что совершенствование технологий водоподготовки и нарастание дефицита водных ресурсов значительно увеличивают вероятность сокращения доступности людей к питьевой воде. По различным оценкам, в настоящее время на планете более 1 млрд. человек не имеют достаточного доступа к водным ресурсам, а через 15-20 лет от недостатка воды могут страдать до половины населения планеты. К 2025 г. около 3 млрд. человек будут жить в странах, испытывающих проблемы с водой [1].

Вода на протяжении всей истории человечества служила причиной конфликтов. За последние 500 лет на пяти континентах возникали десятки прецедентов использования водного оружия – от непосредственного уничтожения крупных водохозяйственных сооружений до применения водного диктата

в качестве радикального средства давления на противоборствующую сторону. Водные ресурсы представляют собой не только основу жизни, но важный аргумент в политических отношениях между государствами. Напряженная ситуация, связанная с запасами водных ресурсов и их использованием, то наблюдается во многих регионах миру уже в настоящее время. Только за последние 50 лет в мире произошло более 500 противостояний из-за воды [1]. Почти четыре десятка стран мира, географически испытывающие дефицит воды – это страны, расположены в засушливых районах. В этих условиях водные ресурсы все увереннее становятся международным товаром, стоимость которого в XXI в. может превысить стоимость нефти и газа. Обострение проблемы обеспечения доступа людей к водным ресурсам может произойти уже в ближайшие десятилетия, что приведет к увеличению напряженности и конкуренции отдельных государств за контроль над водными ресурсами.

В контексте обеспечения населения водными и энергетическими ресурсами Ирак может служить наглядным примером. Ирак расположен в передней Азии и занимает площадь 444,4 тыс. км². Страна граничит на востоке с Ираном, на юге – с Саудовской Аравией, Кувейтом, на севере – с Турцией, на западе – с Сирией и Иорданией. Ирак имеет выход в Аравийский залив. Ирак занимает территорию между реками Тигр и Ефрат, известную с Библейских времен как Месопотамия. Жители Ирака создали древнейшую шумерскую цивилизацию, основанную на орошаемом земледелии. Позднее Месопотамия входила в состав Великих древних государств – Вавилон и Ассирию. По данным на июль 2004 г. население Ирака составляет около 28 млн. человек. При этом прирост населения составляет около 0,5 млн. человек в год.

Климатические условия Ирака в разных частях не одинаковы. Средиземноморским климатом континентального типа характеризуются северные горные районы. Здесь жаркое сухое лето и относительно холодная зима с обильными снегопадами. В районе Найнауа (в Мосуле) средняя температура января составляет +7°C. Среднее количество осадков составляет 400мм в год.

В зимнее время Ирак оказывается в полосе восточносредиземноморских циклонов, где за период с декабря по февраль выпадает основная масса осадков. Осадки обычно выпадают в виде дождей, за исключением северных горных районов, где бывают обильные снегопады.

В северо-восточных горных районах количество осадков достигает 100-1500мм в год. В основном, территория Ирака находится в зоне действий средиземноморского климата: здесь дождливая зима, жаркое сухое лето (в г. Багдаде 220 дней в году подряд не выпадает осадков, а в г. Басре – не менее 120 дней в году). В нижней Месопотамии преобладает сухой тропический климат, в год выпадает 100-200мм осадков. В западных и юго-западных частях Ирака – преимущественно пустынный климат. В г. Рутбе средняя температура января $+7^{\circ}\text{C}$, а средняя температура летом $+30^{\circ}\text{C}$, при количестве осадков 100-120 мм в год.

По территории Ирака протекают две крупные реки: Тигр и Ефрат. Водные ресурсы Ефрата полностью определяются стоком, поступающим в Ирак из Сирии. Основные притоки Ефрата лежат вне пределов Ирака: а) на территории Турции – р. Карасу, р. Мурат, р. Гекау; б) на территории Сирии – р. Блик и р. Хабур. В пределах Ирака годовой объем стока р. Ефрат составляет в среднем $27,24\text{ км}^3$ (в створе г. Хит). Период паводка на р. Ефрат начинается с марта по июнь. Объем половодного стока составляет 60-70% годового. Наименьший в году сток на р. Ефрат наблюдается в период летней межени с августа по октябрь. Наиболее часто повторяющиеся средне-месячные расходы воды в этот период изменяются от 180 до 350 $\text{м}^3/\text{сут}$. Средний за многолетний период сток за 3 месяца летней межени составляет около $2,5\text{ км}^3$ или около 9% годового стока

Средний за многолетний период объем годового стока р. Тигр, поступающий в Ирак из Турции, составляет $20,7\text{ км}^3$. Пополнение стока боковыми притоками на участке от границы (р. Малый Заб, р. Большой Заб, р. Элб-Азейм, р. Дияла) до впадения р. Дияла составляет в среднем около $26,0\text{ км}^3$. Это пополнение складывается из поступления воды из основных притоков р. Тигр. Таким образом, потенциальный средний

годовой сток р. Тигр в створе ниже впадения р. Диялы может быть оценен в $46,7 \text{ км}^3$, из которых непосредственно на территории Ирака формируется коло 24 км^3 . Период паводка на р. Тигр продолжается с марта по июнь. Объем половодного стока составляет 60-70% годового объема. Наименьший в году сток на р. Тигр наблюдается в период летней межени с августа по октябрь. Наиболее часто повторяющиеся расходы воды в этот период колеблются от 180 до $350 \text{ м}^3/\text{с}$. Средний за многолетний период сток за 3 месяца летней межени составляет около 3 км^3 или 10% годового стока.

Представленные водные ресурсы Ирака играют важнейшую роль в жизнеобеспечении населения как в части питьевого водоснабжения, так и в части орошаемого земледелия, традиционного для культуры аграрного хозяйства страны. В настоящее время системы водоснабжения большинства городов Ирака испытывают большие трудности, связанные как их техническим состоянием, так и экономическими возможностями муниципальных образований и государства целом. Сложное технико-экономическое положение связано как недостатками в проектных решениях, но и с низким уровнем эксплуатации систем водоснабжения. Кроме того, а в период экономических санкций против Ирака ремонт и восстановление водопроводных сетей вообще были приостановлены.

Население большинства городов Ирака получает воду из центральных систем водоснабжения. В городах среднее удельное суточное водопотребление составляет 110-130 л/(сут. чел.). Это существенно выше, чем сельской местности страны, где до сих пор существует водоснабжение из шахтных колодцев или транспортное водоснабжение – 75 и 60 л/(сут. чел.) соответственно. Однако водопотребление величиной 110-130 л/(сут. чел) трудно назвать удовлетворительным или достаточным, поскольку в эти количества включены и расходы воды, идущей на орошение приусадебного участка, где население выращивает различные культуры для своих нужд. Проблема водоснабжения усугубляется еще и тем, что в Ираке возможности обеспечения электроэнергией даже жизненно важных объектов очень ограничены. Кроме того, бессистемная

жилая застройка по горизонтальному принципу в городах Ирака приводит к увеличению линейной протяженности сетей водоснабжения, при этом диаметры трубопроводов, установленные ранее, уже далеко не всегда позволяют подать нужное количество воды к объектам, сооруженным в последующие годы. Это приводит к существенным нарушениям гидравлического режима работы сетей и продолжительным перебоям в подаче воды населению. По экспертным оценкам специалистов, эксплуатирующих системы водоснабжения и водоотведения в городах Ирака, степень разрушения или повреждения сетей колеблется от 10 до 95%. Это в значительной степени сдерживает обеспечение широких слоев населения водопроводной питьевой водой и средствами водоотведения. Как известно, состояние указанных систем, обеспечение бесперебойной подачи водопроводной питьевой воды в жилищный фонд, отведение и переработка стоков являются важнейшими показателями социально-экономического развития и инженерного благоустройства городов.

Проблема обеспечения населения водопроводной водой питьевого качества приобретает особую актуальность в условиях значительного повышения антропогенной нагрузки на источники водоснабжения. По некоторым экспертным оценкам в настоящее время в городах Ирака очищается только 1-2% сточных вод, в то время, как не более 25-30% населения имеет доступ к водопроводной воде. Это обуславливает актуальность задач по совершенствованию и развитию систем водоснабжения и водоотведения.

Анализ данных исследования показывает, что важнейшими, с нашей точки зрения, проблемами обеспечения водой населения и хозяйства Ирака являются: постоянно возникающие спорные вопросы между Ираком и Турцией по проблемам использования водных ресурсов рек Тигр и Ефрат; недостаточное количество водохранилищ для обеспечения водой в летний период года; сброс неочищенных стоков в водные объекты, являющиеся источниками водоснабжения населенных мест, расположенных ниже по течению.

В заключение мы полагаем целесообразным отметить основные пути улучшения обеспечения населения Ирака как

водой питьевого качества, так и водой для нужд орошения и промышленности. Мы полагаем акцентировать внимание на следующем:

- недопустимость использования водных ресурсов в качестве инструмента политического влияния на страну;
- повышение обеспеченности хозяйства Ирака водой требует расширения сети водохранилищ, позволяющих использовать воду в жаркие периоды года;
- использование водных ресурсов для нужды орошения необходимо перевести на научную основу, что позволит более рационально использовать воду и повышенной эффективности аграрной деятельности;
- для подготовки водопроводной воды питьевого качества необходимо использовать передовые технологии водоподготовки, что в настоящее время не под силу экономике Ирака;
- при неизменном количестве возобновляемых водных ресурсов и увеличении населения Ирака общая обеспеченность населения водой существенно снижается, что требует решения проблемы повышения рационального ее использования по всем направлениям: хозяйственно-питьевое водоснабжение, орошение аграрных угодий, водоснабжение промышленных предприятий.

Список литературы:

1. <http://www.psj.ru/saver-rational> 17.02.2009.

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОЗЕР КОСТАНАЙСКОЙ ОБЛАСТИ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА

С. Н.Нарбаев, Г.А.Аубакирова,
КАТУ им.С.Сейфуллина, г.Астана, Казахстан

Основой биологической продуктивности водоемов считают количество растворенного в воде кислорода, минерализацию воды, наличие и соотношение между ионами. Наибольшей продуктивностью обладают водоемы, в которых

сумма солей азота лежит в пределах 0,5-1 мг/дм³, фосфора в форме P₂O₅ -0,1-0,5 и кальция (СаО) - 60-100 мг/дм³ (Винберг, Ляхнович, 1975; Иванова и др., 1980,1983; Морузи, 1998; Морузи и др., 2008). Наиболее высокое и интенсивное формирование совокупности биологических ресурсов идет в водоемах, где имеется постоянный источник пополнения биогенных веществ. Чаще всего эти вещества поступают в водоем за счет поверхностного смыва или из подстилающих почв.

Кроме биогенных элементов, важнейшими условиями, определяющими жизнь водных организмов, являются климатические факторы: температура, годовой режим, свет.

Исследования гидрохимического режима водоемов Костанайской области (Аксуат, Алтыбай, Талы) были проведены в период июнь - августе 2006-2007 г.

Так же как и для озер Акмолинской области, были определены температура воды, общая минерализация, содержание биогенных элементов, кислородный режим и другие показатели физических свойств воды, на развитие биологических ресурсов водоемов: прозрачность, цветность и запах воды.

В период сброса материала средняя температура воды в момент исследования в оз. Аксуат была 22°C, оз. Алтыбай – 20°C, оз. Талы – 24°C.

Прозрачность воды в оз. Аксуат и Алтыбай достаточно высокая – 49 и 65 см соответственно, это немного больше, чем норма, установленная для рыбоводных водоемов. В оз. Талы прозрачность не превышала нормы (табл.1).

Если судить по величине прозрачности, оз. Алтыбай является эвтрофным, а оз. Аксуат и Талы – высокоэвтрофными. В исследуемых озерах цветность несколько превышала норму: в оз. Алтыбай – 36°, а в оз. Аксуат и Талы – 20-25°.

Исследования запаха воды показали, что в оз. Аксуат и Талы запах воды равен 1 (запах обнаруживается в лаборатории опытным путем при температуре 20°C), а в оз. Алтыбай – 2 есть ощущение запаха).

В связи с особенностями геолого-географического положения Костанайского района, лежащего у северной

оконечности Уральского хребта, почвенный состав разнообразен, а климат характеризуется высокой аридностью. Химический состав природных вод района неразрывно связан с составом и структурой почвы. Именно почва формирует солевой состав вод и уровень их минерализации, определяет качество и обилие в воде биогенных веществ. Кроме того, в степных районах одним их главным фактором, формирующих галинность водоемов, является ветра и температурный режим.

Таблица 1

Физические свойства воды

Озера	Показатель	Физические свойства воды		
		прозрачность, по шрифту, см	цветность, градусы	запах воды, баллы
Аксуат	$\bar{X} \pm S \bar{x}$	49±0,91	25±0,82	1,5±0,41
	Cv, %	2,89	5,66	47,14
Алтыбай	$\bar{X} \pm S \bar{x}$	63±1,61	36±0,88	1,5±0,41
	Cv, %	4,49	3,93	47,14
Талы	$\bar{X} \pm S \bar{x}$	29±0,82	20±0,77	1,5±0,41
	Cv, %	4,88	7,07	47,14

При исследовании минерализации озер было выявлено, что в озере Аксуат содержание минеральных веществ в среднем колебалось от 382,84 до 480 мг/дм³. Наибольшее содержание минеральных веществ было в озере Аксуат, наименьшее в оз. Талы (375,3 мг/дм³) (табл. 2).

Используя классификацию вод по сумме минерализации, т.е. по сумме ионов, содержащихся в воде, исследуемые оз. Аксуат, Алтыбай и Талы можно отнести к пресным. Сумма ионов, содержащихся в воде, не более 1 г/кг.

Таблица 2

Минерализации воды в озерах Костанайской области, мг/дм³

Показатель	Аксуат		Алтыбай		Талы	
	2006 г.	2007 г.	2006 г.	2007 г.	2006 г.	2007 г.
июнь	351,2	367,9	254,4	377,8	232,2	198,5

Продолжение таблицы 2

июль	422,6	435,16	295,9	395,2	268,1	287,9
август	488,4	496,8	367,3	478,5	356,4	356,2
сентябрь	507,61	510,83	485,33	519,63	471,57	493,8
$\bar{X} \pm S \bar{x}$	480 $\pm 23,24$	382,84 $\pm 55,23$	464,44 $\pm 36,6$	365,36 $\pm 58,91$	379,3 $\pm 60,55$	375,3 $\pm 59,01$
<i>P</i>	$\geq 0,95$	$\geq 0,99$	$\geq 0,99$	$\geq 0,99$	$\geq 0,99$	$\geq 0,99$

Режим биогенных элементов определяется рядом факторов, благодаря которым динамика их довольно сложна. Она зависит от биологических и биохимических процессов, происходящих в водоеме (табл. 3)

Таблица 3

Содержание биогенных веществ, мг/дм³

озеро	год отбора	NO ₂	NO ₃	SO ₄	Ca ⁺	Mg ⁺
Аксуат	2006	5,17	0,0012	46,52	10,17	4,63
	2007	4,43	0,001	46,82	10,28	5,07
	$\bar{X} \pm S \bar{x}$	4,8± 0,30	0,001	46,67± 0,12	10,23± 0,62	4,85± 0,18
	Cv, %	10,9	12,86	8,3	7,4	6,41
	<i>P</i>	$\geq 0,05$	$\geq 0,05$	$\geq 0,001$	$\geq 0,001$	$\geq 0,05$
Алтыбай	2006	3,52	0,001	47,72	11,17	4,5
	2007	3,56	0,001	46,02	10,60	4,63
	$\bar{X} \pm S \bar{x}$	3,54± 0,02	0,001	46,87± 0,9	10,89± 0,23	4,57± 0,05
	Cv, %	7,8	11,4	46,58	3,7	2,01
	<i>P</i>	$\geq 0,001$	$\geq 0,05$	$\geq 0,01$	$\geq 0,01$	$\geq 0,001$
Талы	2006	7,55	0,01	49,77	8,94	4,07
	2007	6,76	0,02	47,77	9,2	3,77
	$\bar{X} \pm S \bar{x}$	7,16± 0,32	0,01	48,77± 0,852	9,07± 0,11	3,92± 0,12
	Cv, %	7,81	47,14	2,9	2,03	5,41
	<i>P</i>	$\geq 0,95$	$\geq 0,95$	$\geq 0,99$	$\geq 0,99$	$\geq 0,99$

Наибольшее количество ионов NO_2 наблюдается в оз. Тала, в разные годы оно составляло 6,76-7,5 мг/дм³, а наименьшее - в оз. Алтыбай, от 3,52 до 3,54 мг/дм³. Содержание нитритов во всех озерах было примерно на одном уровне - 0,001 мг/дм³. Максимальное количество солей серной кислоты было отмечено в воде оз. Талы. Кроме того, во всех исследованных озерах отмечается низкое содержание ионов кальция. Больше всего кальция в форме СаО содержалось в воде оз.Алтыбай в 2006 г. - 11,17 мг/дм³. Это количество в 6-10 раз меньше биологической нормы, обеспечивающей высокую продуктивность водоемов, и следовательно может стать лимитирующим фактором при выращивании рыбопродукции. Содержание магния также невысокое - в среднем 3,92- 4,85 мг/дм³. Соотношение кальция и магния близко к 3:1.

Таблица 4

Окисляемость и кислородный режим озер Костанайской области, мг/дм³

Показатель	Аксуат		Алтыбай		Талы	
	2006	2007	2006	2007	2006	2007
Перманганатная окисляемость, мг/дм ³	4,67± 0,33	4,67± 0,33	2,33± 0,33	3± 0,58	2,33± 0,33	2,33± 0,33
Содержание O_2 в воде, мг/дм ³ :						
у поверхности	8,47± 0,23	8,23± 0,44	7,93± 0,22	7,7± 0,17	8,7±0, 40	8,67± 0,26
у дна	7,23± 0,41	6,87± 0,15	6,27± 0,12	6,6± 0,06	6,87± 0,20	6,65± 0,37
Баланс кислорода	1,23± 0,34	1,37± 0,52	1,67± 0,18	1,1± 0,12	1,83± 0,22	2± 0,45

Перманганатная окисляемость в изученных водоемах низкая, что свидетельствует о низком содержании органических веществ. В период наших наблюдений амплитуда колебаний

перманганатной окисляемости была в пределах 2,33-4,67 (табл. 4).

В связи с тем, что в воде этих озер уровень накопления органических веществ невысокий, можно было предполагать достаточный уровень растворенного в воде кислорода. Наши наблюдения подтвердили это предположение. Было установлено, что кислородный режим озер устойчивый, на протяжении периода наблюдений дефицита кислорода не наблюдалось. Разница между температурой поверхности воды верхнего и нижнего участков незначительна. Разница в содержании кислорода в поверхностных и природных горизонтах в среднем составила в оз. Аксуат в 2006 г. – 1,23 мг/дм³, в 2007 г. – 1,37 мг/дм³. В оз. Алтыбай 2,33 и 3, соответственно, в оз. Талы – 2,33 мг/дм³ на протяжении всего периода наблюдений. Корреляция в паре "окисляемость – баланс кислорода" в воде отрицательная ($r = -0,68$).

В таких условиях невозможно возникновение температурной стратификации, следствием которой могут быть заморные явления. Озера обладающие таким кислородным режимом, возможно использовать для товарного выращивания зоопланктофагов, требовательных к кислородному режиму, например пеляди.

Для характеристики озер по группам химизма, как указывалось ранее, использовалась классификация О.А. Алекина (1970). Исходя из этого, озера Алтыбай и Аксуат относятся к сульфатному классу, группа кальция, первого типа, а оз. Талы - к гидрокарбонатному классу, группа кальция, второго типа.

Список литературы:

1. Алекин, О. А. Гидрохимия рек СССР. Ч. III. / О. А. Алекин // Труды ГГИ. – Л. : Гидрометеиздат, 1949. -Вып. 15 (69). -С. 3-142.
2. Алекин, О. А. Основы гидрохимии.- Л.,: Гидрометиздат, 1970.- 444 с.
3. Алекин, О. А, Руководство по химическому анализу вод суши/ О.А.Алекин, А.Д.Семенов, Б.А.Скопинцев // Л.,: Гидрометеиздат, 1973. -С-1-268.
4. Воронов, А.Х. О колебаниях уровня озер Кустанайской

области Север-го Казахстана // Изв. ВГО. - 1947. - Т. 79, №5. - С. 523-536.

5. Лебедев П.Т. Методы исследования кормов, органов и тканей животных/ П.Т. Лебедев, А.Т. Усович.- М: Россельхозиздат, 1969. - 476 с.

АНТРОПОГЕННАЯ НАГРУЗКА И ВОДООБЕСПЕЧЕННОСТЬ БАССЕЙНА р. ВОРОТАН В РЕСПУБЛИКЕ АРМЕНИЯ (РА)

М.В.Епремян, Т.Г.Варданян.

Ереванский государственный университет, г.Ереван, Армения

Большую часть крупных рек Армении (Воротан, Дебед, Раздан, Вохчи и т.д.) сильно загрязнены вследствие антропогенных влияний.

Цель работы – изучить общие естественные запасы водных ресурсов рек, антропогенную нагрузку, водообеспеченность рек бассейна Воротана и показать динамику их изменений (в работе использованы данные Армгосгидромета и Национальной Статистической Службы (НСС)).

Р. Воротан протекает по югу Армении. Бассейн занимает площадь 2030 км², что составляет 7% территории РА. Здесь в основном распространены складчато-обломочные горы, вулканические горные щиты и другие формы рельефа. Мягкие климатические условия и ландшафты бассейна своеобразно воздействовали на формирование водных ресурсов р.Воротан. Среднее годовое количество осадков, выпадающих в бассейне, составляет 750 мм, средняя годовая температура 8°С. В бассейне Воротана насчитывается около 1133 рек и речек, главные из которых Воротан, Горис, Сисиан и др.

Коэффициент густоты речной сети здесь в основном составляет 1,09 км/км², поверхностный сток – около 40-45% осадков (Гидрография Армянской ССР, 1981). Питание рек от снеготаяния и дождевой воды составляет 48%, а подземное питание -52%. В распределении внутригодового стока рек

преобладает весенний сток, иногда с летними разливами. Во время весенних половодий через реки бассейна проходит 60-70% от их годового стока (Чилингарян Л.А и др, 2002).

Для оценки антропогенной нагрузки и обеспеченности водными ресурсами необходимо иметь данные по численности населения и естественным водным ресурсам рек бассейна. По данным последней переписи (НСС, октябрь 2001 г.) население Горисского и Сисианского районов Сюникской области, находящихся в бассейне Воротана, составляет 87,5 тыс.человек. Водные ресурсы рек бассейна в годы со средней полноводностью составляют 725 млн.м³. На основе этих данных определена антропогенная нагрузка на водные ресурсы бассейна реки Воротан. Как видно из рис 1, до 2001г. нагрузка имеет тенденцию роста: от 78 тыс.чел./км³ в 1960 г.(при населении 57 тыс.человек) до 120 тыс. чел./км³ на 87,5 тыс.человек в 2001 г. Затем нагрузка уменьшилась, и на 1 июля 2003 г. она составила 108 тыс.чел/ км³, так как население бассейна Воротана уменьшилось на 9,2 тыс. человек в связи с тяжелым социально-экономическим положением Армении и в основном вследствие миграции.

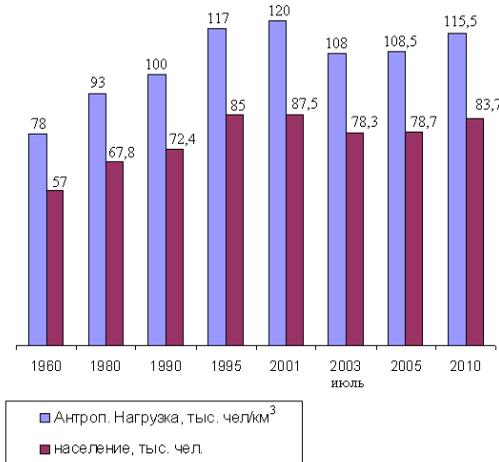


Рис. 1 Динамика антропогенной нагрузки на водные ресурсы рек бассейна Воротана

Показатель нагрузки в среднем по Армении составляет 493 тыс. чел./км³, а в мире -130 тыс. чел./км³ (Зайцева И.С, 2000). Поскольку бассейн Воротана богат водными ресурсами и слабозаселенный, то нагрузка на водные ресурсы сравнительно невелика.

Предполагая, что отмеченное социально-экономическое положение имеет временный характер и что в дальнейшем оно улучшится и будет отмечаться рост населения РА, примем, что до 2005 г. рост населения бассейна составит 0,5% и до 2010 г. достигнет 1%. Кроме того, с целью сохранения и повышения уровня озера Севан в ближайшее время будет сдан в эксплуатацию водный тоннель Воротан-Арпа, который будет переносить в озеро 140-160 млн.м³ Воротанской воды в год. По этим новым показателям нами была прогнозирована нагрузка на водные ресурсы бассейна Воротана для 2005 и 2010 г.г., и она соответственно составила 136,8 и 145,7 тыс. чел./км³. Как видно из этих цифр, в подобных условиях нагрузка имеет тенденцию роста.

Исследование водообеспеченности бассейна за последние 40-45 лет. показывает, что с 1960 г. происходило ее постепенное уменьшение (рис.2) (12,7 тыс м³ воды в 1960 г. до 8,2 тыс м³ в 2001г.). Вследствие причин, отмеченных выше, водообеспеченность на 1 июля 2003 г, увеличилась и составляет 9,2 тыс м³. С учетом имеющихся тенденций была рассчитана водообеспеченность для 2005 и 2010 гг. (7,3 и 6,8 тыс. м³ соответственно). Для сравнения, в бассейне р. Дебед этот показатель составляет 3 тыс. м³, в бассейне р. Арпа -9,7 тыс. м³, в бассейне Ахуряна -1,4 тыс.м³ и т.д. В среднем по Армении, по данным 1990 г, он равен 1,8 тыс.м³ (Т.Г.Варданян,2001), по нашим расчетам (данные на 1 июля 2003 г.)- 2,4 тыс.м³, а его среднемировое значение –около 8 тыс. м³.

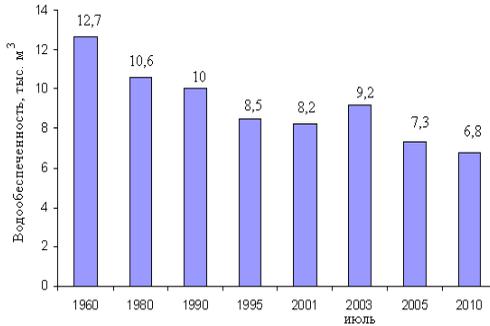


Рис. 2
Водообеспеченность в расчете на 1 человека

Таким образом, для засушливых природных условий Армении бассейн р. Воротан сравнительно богат водными ресурсами, и в расчете на одного человека водообеспеченность здесь выше, чем средние показатели по Армении и в мире. Проблема состоит в том, что внутригодовое распределение водных ресурсов и в Армении, и в бассейне реки Воротан очень неравномерное. Для урегулирования стока Воротана в речном бассейне были построены два крупных водохранилища – Спандарянское (объем 257 млн. м³) и Толорское (96 млн. м³), которые используются для электроэнергетических, ирригационных, природоохранных и других целей. Воротан имеет большое значение для развития экономики и повышения благосостояния населения бассейна, а также Армении в целом. Несмотря на это, водные ресурсы Армении сейчас используются неэффективно и нет четких механизмов их управления. Это означает необходимость разработки нового подхода для правильного управления и охраны водных ресурсов.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРИНЦИПА БАССЕЙНОВОГО УПРАВЛЕНИЯ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕМ В СОВРЕМЕННОМ ЛАОСЕ (НА ПРИМЕРЕ ОКРУГА КАСИ)

Бунпачан Бунтала

*Национальный университет Лаоса, Вьентьян,
Лаосская народно-демократическая республика*

Согласно списку водных бассейнов, в Лаосе имеются 64 водных бассейна и 80% из них впадают в Меконг, остальные,

находящиеся в провинциях СиенгХуан и Хуапан смываются во Вьетнам. Но в Лаосе не только много рек, он так же богат биоразнообразием, полезными ископаемыми и лесными ресурсами. В 1940 году покрытие лесами составляло 70% территории страны, в 2002 годы покрытие составляло 41,5% территории (SUFORD, 2004). Это снижение покрытия лесами приводит к природным катастрофам такие как наводнение, эрозия почв, загрязнение воздуха и другие. В некоторых регионах не хватает воды для деятельности сельского хозяйства. Таким образом, очень важно защитить и поставить природные ресурсы и окружающую среду на путь устойчивого развития. Вместе с этим улучшить жизнь людей в сельских и отдаленных территориях, особенно там где это касается управления бассейнами.

Бассейн реки Йот Лик, это дочерний бассейн находящийся вверху и впадающий в бассейн реки Нам Нгуам. Округ Каси располагается в бассейне реки Йот Лик уже долгое время, имеется много деревень на берегах рек этого бассейна. В соответствии с рельефом это горная территория, поэтому там развито подсечно-огневое земледелие и интенсивная вырубка леса что снижает и биоразнообразие и площадь лесов. Это не соответствует законодательству и стратегии разработанной правительством. Таким образом, цель данного исследования применить интегрированную концепцию управления водными ресурсами для бассейна реки Йот Лик.

УДК 504.6:627.233.7

ИЗМЕНЧИВОСТЬ КАДМИЯ И СВИНЦА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВЕРХНЕГО УРАЛА

Г.Ш. Кужина

*Сибайский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Башкирский
государственный университет», г. Сибай*

Индустриальное развитие Южного Урала привело к значительному загрязнению металлами поверхностных водных объектов, находящихся в зоне воздействия промышленных комплексов данного региона. Данные поллютанты способны

накапливаться в наиболее инерционном звене - донных отложениях (ДО), являющихся интегральным показателем уровня загрязненности водной экосистемы [1].

Одной из водных артерий, испытывающей значительное антропогенное влияние, является р. Урал. Верховье реки зарегулировано, созданы крупные водохранилища (Верхнеуральское, Магнитогорское) для целей водоснабжения предприятий г. Магнитогорск.

Кадмий и свинец относятся к металлам 1 класса опасности, по содержанию которых в ДО можно оценить степень санитарно-токсикологической опасности исследуемого водотока. Этот показатель Z_{cm} представляет сумму коэффициентов концентрации K_c (за вычетом фона) химических элементов 1-го и 2-го классов опасности, входящих в ассоциацию, для которых известны ПДК в воде водных объектов:

$$Z_c = \left(\sum_{i=1}^n K_c \right) - 1$$

Вычисляемый критерий характеризует степень потенциальной санитарно-токсикологической опасности данного уровня техногенного загрязнения. Следовательно, можно говорить и о вредности ДО как вещества [2].

Цель работы – анализ пространственной изменчивости содержания кадмия и свинца в ДО верховья р. Урал в зоне влияния предприятий металлургического комплекса.

Материалом для работы послужили результаты полевых и лабораторных исследований, проведенных в 2008-2010 гг. на территории Челябинской области. Отбор проб ДО осуществляли в летний период в соответствии с МУ РД 52.18.685 [3]. Для оценки загрязнения грунтов реки использовали кратность превышения нормативов, установленных Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ МОМГЭ): Cd – 0,3 мг/кг; Pb – 19 мг/кг [4].

Содержание металлов в пробах ДО определяли атомно – абсорбционным методом (табл. 1).

Из результатов анализа видно, что в исходных образцах грунтов фонового створа р. Урал (Форштадт) наблюдалось

превышение нормы по кадмию и свинцу в 8 и 1 раз соответственно. Ниже по течению реки наблюдается незначительное увеличение содержания Pb, по сравнению с фоном, в пробах ДО Верхнеуральского и Магнитогорского водохранилищ. В остальных створах концентрация данного металла не превышала норматива.

Таблица 1.

**Содержание кадмия и свинца в донных отложениях
верхнего Урала**

Станция *	Концентрация металлов, мг/кг	
	Cd	Pb
Форштадт (140)	2,5	20,8
Верхнеуральское вдхр. (160)	2,3	25,3
Приморский (191)	2,7	16,1
Магнитогорское вдхр. (215)	4,1	20,6
Янгельский (254)	2,8	19,1
Кизильское (315)	4,4	13,1

* В скобках указано расстояние от истока, км.

Установлено, что для исследованного участка Урала характерно равномерное распределение Cd и высокое его содержание в отложениях при низких его количествах в воде реки ($0,0002 \text{ мг/дм}^3$). Адсорбция этого металла в грунтах настолько прочна, что десорбция практически не имеет места [5]. Максимальные концентрации кадмия в грунтах зафиксированы в грунтах Магнитогорского водохранилища и створа Кизильское (13,6ПДК и 15ПДК соответственно). По-видимому, это связано не только влиянием предприятий металлургического комплекса, но и с поступлением соединений металла с водами притоков исследуемой реки – Большой и Малый Кизил [6].

Техногенные илы этого участка верхнего Урала характеризуются допустимой степенью санитарно-токсикологической опасности ($Z_{ст} < 10$).

Список литературы

1. Косов В.И.. Концентрации тяжелых металлов в донных отложениях Верхней Волги / В.И. Косов, Г.Н. Иванов, В.В. Левинский, Е.В. Ежов // Водные ресурсы. - 2001. – Т.28. - №4. – С. 448-453.
2. Ахтямова Г.Г. Антропогенная трансформация состава донных отложений бассейна р. Пахра (Московская область) / Г.Г. Ахтямова // Метеорология и гидрология, 200. - №2. – С. 80-88.
3. Методические указания «Определение массовой доли металлов в пробах почв и донных отложений. Методика выполнения измерений методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии». Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат, 2006. – 30 с.
4. Проект «Волга». – Нижний Новгород: Экологический центр «Дронт», 1996. – 23 с.
5. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – 272 с.
6. Чибилёв А.А. Бассейн Урала: история, география, экология / А.А. Чибилёв. - Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 312 с. + вкл. 96 с.

УДК 574.52

**БИОЛОГИЧЕСКАЯ РЕАБИЛИТАЦИЯ КРУПНЫХ
ВОДОХРАНИЛИЩ ПУТЕМ СТРУКТУРНОЙ
ПЕРЕСТРОЙКИ ФИТОПЛАНКТОННОГО СООБЩЕСТВА**

В. В. Кульнев, Н. И. Богданов, В. Т. Лухтанов
ООО НПО «Альгобиотехнология», г. Воронеж

Еще в 50-х годах XX века была осознана серьезность этой проблемы, и многие ученые успешно разрабатывали отдельные вопросы посвященные загрязнению и самоочищению водоемов, зарастанию высшей водной растительностью, проблеме «цветения» синезелеными водорослями.

В настоящее время все эти проблемы объединены в новое научное направление – биологическая реабилитация водоемов. Сущность биологической реабилитации заключается в комплексном решении проблем загрязненных водоемов, которые связаны с использованием приемов с преимущественной ориентацией на биологические методы, направленные на минимизацию содержания поллютантов, улучшение санитарного состояния водоемов, использование свойств биологической мелиорации высшей водной растительности, предотвращение «цветения» синезеленых водорослей.

Микроскопические водоросли, присутствующие в открытых водоемах, в значительной степени определяют качество воды. Фитопланктон представляет собой базовое автотрофное звено в структуре водной экосистемы, превращающее солнечную энергию и минеральные вещества в первичную органическую субстанцию, и обеспечивающее все последующие трофические уровни питательными веществами и энергией.

Динамика численности микроводорослей в водоемах зависит от множества внешних факторов. В частности, поступление промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод приводит к загрязнению водоемов неорганическими формами азота и фосфора, и как следствие, к «цветению» воды синезелеными водорослями. Цианобактерии в ходе эволюции выработали эффективные механизмы адаптации к неблагоприятным факторам внешней среды.

Таким образом, в силу своей эврипластности цианобактерии имеют широкую экологическую валентность, что позволяет им активно развиваться даже в условиях мощного техногенного прессинга.

«Цветение» воды синезелеными водорослями приводит к неблагоприятной экологической обстановке, а в системах водоснабжения – к формированию устойчивых биологических обрастаний (биообрастаний) и засорению водонасосных агрегатов.

Наибольшее распространение получили цианобактерии, из родов *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria* и *Microcystis* [2].

Они приспособились жить в водных коммуникациях, каналах, трубах, плавательных бассейнах, и даже в аквариумах. Процесс разложения и гниения синезеленых водорослей сопровождается выбросом в воду ряда токсических соединений (фенолы, индол, скатол). Высокая численность клеток цианобактерий при их отмирании может приводить к гипоксии и гибели всех аэробных организмов. Некоторые виды цианобактерий продуцируют специфические нейро- и гепатотоксины, представляющие серьезную угрозу здоровью людей и животных. Кроме того, они вызывают ряд аллергических заболеваний. Антидотов к токсинам цианобактерий не существует.

Таким образом, «цветение» водоемов вызывает ряд серьезных нозологических, социальных и экономических последствий, что определяет необходимость борьбы с «цветением» синезелеными водорослями и продуктами их метаболизма.

Для решения этой экологической проблемы нами предлагается биологический подход, который заключается в структурной перестройке фитопланктонного сообщества, в котором соотношение синезеленых и зеленых было бы в пользу последних [1].

Установлено, что между зелеными и синезелеными в альгоценозе складываются антагонистические отношения. Поэтому преобладание в водоеме представителей зеленых водорослей предотвращает массовое развитие цианобактерий. Зеленые водоросли занимают экологическую нишу синезеленых водорослей, предохраняя водоем от «цветения»

Для повышения роли зеленых водорослей в предотвращении «цветения» воды и ускорения процессов самоочистки загрязненной воды используется способ биологической реабилитации за счет альголизации штаммом *Chlorella vulgaris* ИФР №С-111. Обладая планктонными свойствами, способностью равномерного распределения в среде развития, отсутствием агглютинации клеток, устойчивостью к поражению вирусами, реккетсиями и бактериями, невосприимчивостью к альгофагам, данный штамм проявляет выраженный антагонизм к цианобактериям.

Помимо предотвращения «цветения» воды альголизация решает ещё ряд важных инвайроментальных задач, таких как значительное улучшение качества воды по концентрации поллютантов (тяжелые металлы, нефтепродукты, фенолы неорганические формы азота и фосфора); снижение химического и биохимического потребления кислорода; улучшение органолептических показателей; существенное снижение бактериальной обсемененности воды; увеличение количества растворенного в воде кислорода в течение всего вегетативного периода; увеличение кормовых ресурсов высших гидробионтов, восстановление рекреационного потенциала.

Альголизацию возможно проводить на любом водоеме, как естественного, так и искусственного происхождения, соленостью до 18 промилле. Метод не имеет экономической альтернативы так как затраты на его осуществление в десятки раз ниже любого другого способа борьбы с «цветением» водоемов.

К настоящему времени вышеуказанный метод применялся и применяется нами на Ижевском, Матырском, Белоярском, Черноисточинском, Верхне-Выйском, Нижнетагильском и Леновском водохранилищах, на других водоемах питьевого и рыбохозяйственного назначения во всех природных зонах Европейской части Российской Федерации. Положительные результаты подтверждены документально. Отрицательных – нет.

В качестве примера, хотелось бы остановиться на двух водоемах, таких как Леновское водохранилище и Нижнетагильский городской пруд. Территориально описываемые водоемы расположены в пределах Свердловской области. Основным потребителем воды является Нижнетагильский металлургический комбинат, использующий данные водоемы в качестве источников водоснабжения. В то же время Нижнетагильский городской пруд являлся «цветущим» водоемом.

В этой связи, в 2010 году руководством комбината было принято решение о проведении биологической реабилитации, и была проведена первая альголизация Нижнетагильского городского пруда. В 2011 году работы по альголизации были

проведены и на Ленеvском водохранилище. В 2012 году осуществляется альголизация Нижнетагильского городского пруда.

На рисунках 1 и 2 продемонстрировано изменение структуры альгоценоза Нижнетагильского городского пруда, произошедшее в результате альголизации в 2010 – 2011 гг.

Таким образом, в результате альголизации Нижнетагильского городского пруда в 2010 – 2011 годах произошла структурная перестройка фитопланктонного сообщества в пользу развития зеленых и диатомовых водорослей. Цианобактерии полностью исчезли. В результате альголизации Ленеvского водохранилища в 2011 году синезеленые водоросли представлены одним видом: *Synechococcus aquautilis*, который не вызывает «цветения» воды.



Рисунок 1

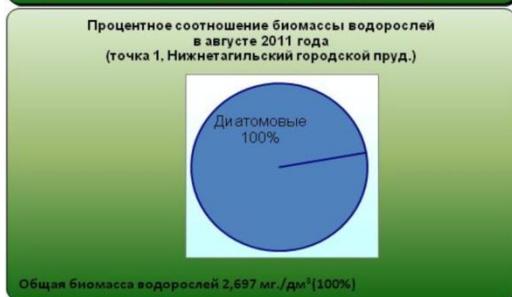


Рисунок 2

Список литературы:

1. Богданов Н.И. Биологические основы предотвращения «цветения» Пензенского водохранилища синезелеными

водорослями / Н.И. Богданов – 2-е издание, дополненное и исправленное. Пенза: РИО ПГСХА, 2007. – 75 с.

2. Богданов Н.И. Биологическая реабилитация водоёмов / Н.И. Богданов. 3 изд., доп. и перераб. – Пенза: РИО ПГСХА, 2008. – 126 с.

УДК 502.65

АГРОНАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПРОДУКЦИИ НА ТЕРРИТОРИИ ООПТ И РЕЧНЫХ БАССЕЙНОВ

Ю.А. Гордеев

филиал ФГБОУ ВПО «РГУТ(УС)» в г. Смоленске

Разработка нанотехнологий производства синтетических продуктов питания, которые заменят натуральные - дело, несомненно, перспективное и актуальное. Однако на современном этапе развития основным источником продовольствия является агропромышленный комплекс и традиционные способы ее получения.

В передовой аграрной науке все более четко формулируются предположения, что существующие способы хозяйствования в агропромышленном комплексе и экологии, требуют качественного улучшения и разработки новых подходов, так как в рамках существующих технологий, так и не удалось реализовать программу сохранения плодородия почв и получения устойчивых и экономически оправданных урожаев сельскохозяйственных культур.

Одним из путей решения этой проблемы является использование автоматизированных систем управления процессами обработки почв, внесения удобрений, полива и уборки, широко известные как системы точного земледелия. Применение этих методов позволяет существенно сократить затратную часть, оптимизировать величину и время воздействия, снизить нежелательные эффекты последствия, уменьшить зависимость от почвенно-климатических условий и при этом получить запланированный урожай. При этом вопрос

способа воздействия на почву остается открытым и наименее изученным.

Так, например, процент использования удобрений, внесенных традиционными методами, не превышает 30% и существенно зависит от погодных условий и времени. Формирование и активация почвенно-поглощающего комплекса в плодородном слое производится за счет текущих биопроцессов и практически не управляется человеком.

Наиболее перспективным методом целенаправленного управления процессами в почве являются нанотехнологии. Основное преимущество их в том, что участники нанотехнологий – вещества находящиеся в активном физико-химическом состоянии и доступные для управления. Изучение процессов взаимодействия растений и почвы и формирование оптимальных условий этого взаимодействия на наноуровне позволит существенно сохранить и повысить плодородие почвы и обеспечить управляемость экологической обстановкой.

Но всевозрастающая потребность в качественных продуктах питания, все обостряющаяся необходимость рационального использования невозобновляемых энергетических ресурсов обуславливают ускорение поиска новых технологических подходов к сельскохозяйственному производству. Прежде всего речь идет о создании условий для его перехода на принципы устойчивого развития, чтобы получать нужное количество агропродукции при оптимальных затратах природных ресурсов и минимальном загрязнении окружающей среды. Перспективным направлением выхода из создавшегося положения является разработка и применение методов, основанных на познании происходящих в растениях и почве глубинных биофизических и биохимических процессов. Таким методом, например, может быть предпосевная обработка семян с применением физических факторов. Это - электрические и магнитные поля, ультразвуковая обработка, облучение лазером и т.д.

На сегодняшний день известно множество различных способов предпосевной обработки семян для повышения их жизнеспособности. Например, такие как предпосевная обработка семян электромагнитными полями, разными видами

излучений и другими внешними физическими факторами. Однако, ни один из вышеперечисленных методов, не дает стабильной прибавки и повышения качества урожая сельскохозяйственных культур, при этом оказывается вредное влияние на обслуживающих аппаратуру людей. Вследствие чего эти разработки не нашли широкого применения в производстве.

Наиболее перспективными направлениями, которые могут стать основой ведения рационального природопользования в зоне ООПТ и речных бассейнов, являются следующие биофизически обоснованные агронанотехнологии:

1. Локальное внесение минеральных удобрений в форме внутривпочвенного жгута.

Известно, что ключевая роль в комплексе многочисленных процессов, участвующих в приспособительных реакциях растений, принадлежит биомембранам корневых клеток. Первая ответная реакция корня на изменение внешних условий - деполяризация или гиперполяризация мембранного потенциала за счет изменения равновесия H^+ и других ионов.

Исключительная роль ионов водорода в функционировании мембран легла в основу нашей теории о формирующемся в неблагоприятных условиях *протонном барьере* на плазмалемме клеток корня. Дело в том, что при неблагоприятном воздействии окружающей среды растительный организм активизирует физиологические процессы, обеспечивающие усиление протондвижущей силы. В частности, усиливается дыхание, более интенсивной становится работа АТФ-зависимого мембранного H^+ -насоса, который служит универсальным приводом к ионным потокам на плазмалемме растительных клеток.

В начальный период действия неблагоприятного фактора описываемые адаптационные реакции растительного организма, несомненно, повышают его устойчивость. Но затем откачка H^+ -ионов через плазмалемму резко усиливается и они концентрируются на внешней стороне мембраны. Внутри клетки возрастает соответственно количество анионов, что обуславливает значительный внутриклеточный отрицательный заряд. Поскольку протоны обладают очень сильным электрическим полем, во много раз сильнее полей других

катионов, они образуют объемный макроскопический заряд. Он может создавать электрическое поле напряженностью порядка единиц и сотен вольт на сантиметр. Концентрация положительных зарядов протонов влечет за собой формирование двойного электрического слоя. Это и представляет собой протонный барьер, крайне затрудняющий трансмембранный перенос веществ и энергии. Вместе с тем это физическое формирование легко регулируется слабыми электрическими полями.

Были проведены многочисленные опыты по изучению влияния слабых электрических полей на устойчивость растений против засухи. Например, разность потенциалов в почве величиной 200-400 мВ от внешнего источника или за счет формирования электрохимического потенциала использовали при выращивании в вегетационных сосудах пшеницы, кукурузы, гороха и других культур при оптимальной влажности питательного субстрата (70% полевой влагоемкости) и критической (примерно 35% полевой влагоемкости). В сосудах с критической влажностью без изменений электрических характеристик корнеобитаемой зоны, растения позже всходили и сильно отставали в росте, часто погибали через 2-3 недели после всходов. Когда же в ризосфере создавалась разность потенциалов, растения не уступали контрольным, выращиваемым в оптимальных условиях.

Установлено, что биологически эффективные электрохимические поля величиной 200-300 мВ создаются в почве путем локального способа внесения минеральных удобрений в форме жгута.

Это позволяет уменьшать количество вносимых удобрений, по крайней мере, на треть по сравнению с традиционным разбросным способом без снижения урожаев. Особенно эффективно локальное внесение удобрений при неблагоприятных факторах - засухе, переувлажнении и переуплотнении почв, несбалансированности элементов питания растений (так называемом "питательном" стрессе), а также на низкоплодородных землях. Урожайность в этом случае повышается до полутора раз по сравнению с внесением вразброс удобрений такого же количества и качества. При этом

снижается загрязнение ландшафтов химикатами, уменьшается засоренность полей.

В целях широкомасштабного внедрения такой экономически и экологически эффективной агроаотехнологии необходимо наладить производство приспособлений к серийным посевным и почвообрабатывающим агрегатам для внесения удобрений узкой лентой в форме внутрпочвенного жгута.

2. Плазменные технологии в земледелии и животноводстве.

В последние годы начали появляться технологии на основе использования генераторов низкотемпературной плазмы, одной из них является плазменная предпосевная обработка семян сельскохозяйственных культур, которая применяется с целью повышения урожайности. Данная агроанотехнология основана на познании глубинных биофизических и биохимических процессов, позволяющих использовать генетически детерминированные возможности растений и животных противостоять неблагоприятным факторам и повышать свою продуктивность.

Низкотемпературная плазма активно воздействует на первичные процессы прорастания семян, в результате значительно повышается активность каталазы и других ферментов, возрастает энергия прорастания. Применение плазменной предпосевной обработки семян позволяет существенно повысить степень использования биофизического потенциала семян, что, в первую очередь, отражается на устойчивости растений к воздействию неблагоприятных факторов окружающей среды в процессе их роста и созревания урожая.

Научные достижения в области плазменных технологий предпосевого облучения семян, полученные нами за 15 лет работы, впечатляют своим инновационным потенциалом и могут стать научной базой высокоэффективных эколого-адаптивных нанотехнологий возделывания сельскохозяйственных культур, что крайне важно в тяжелых условиях возрождения агропромышленного комплекса России.

В частности, проведенными исследованиями было

доказано, что облучение низкотемпературной плазмой приводит к генерации свободных радикалов в семенах сельскохозяйственных растений, а молекулярная структура индуцированных свободных радикалов отличается от исходных. Иными словами интенсивность этих излучений может служить показателем эффективности плазменных технологий.

Установлена возможность использования люминесцентных излучений для оценки влияния плазменных обработок на технологические свойства семян и эффективность данной технологии в целом, так как плазменное облучение гарантировано переводит органические молекулы семян в возбужденное состояние.

При проведении лабораторных и полевых экспериментов наши главные усилия были сосредоточены на совершенствовании технологических процессов применения плазмы в растениеводстве. Вначале была установлена высокая эффективность облучения семян в течение 40-60 и более секунд. Однако с технологической точки зрения такие экспозиции мало пригодны. Резкому снижению времени обработки семян излучением плазмы способствует импульсное облучение в течение сотых долей секунды. Для этих целей было разработано, изготовлено и установлено на плазменных генераторах специальное устройство – обтюратор, изучена эффективность сверхкоротких импульсов. Это позволило приступить к изготовлению высокопроизводительных мобильных облучательных установок (до 1,5 т/час), крайне необходимых для промышленного использования.

Хорошие результаты были получены при уточнении таких важных параметров плазменных агротехнологий для различных культур и почвенно-климатических условий как сила тока, возбуждающего плазменную дугу, вычленение различных участков спектра плазмы, расстояние от сопла плазмотрона до семян, длительность хранения семян после плазменной обработки до посева и т.д.

Эффективность использования низкотемпературной плазмы доказана не только в лабораторных, но и в производственных условиях. Широкая производственная проверка новой технологии была проведена с использованием

экспериментальной мобильной установки «Агроплазма-М» производительностью 8-10 тонн зерна за смену в хозяйствах Смоленской и Ростовской областей и на полях Краснодарского края.

Важно так же, что для предпосевной обработки семян можно использовать недорогие устройства. Один такой генератор плазмы может окупиться прибавкой урожая зерна ячменя, например, при посеве на площади 30-40 гектаров за один год.

Плазма открывает новые возможности в животноводстве и ветеринарной медицине. На птицефабрике ЗАО «Пригорское» Смоленской области излучениями плазмы обрабатывали куриные яйца перед закладкой в инкубационном цеху. Выход цыплят возрастал на 12-18 процентов. В ветеринарном центре Смоленской сельскохозяйственной академии успешно проводились операции с помощью плазменного скальпеля по обезжизиванию молодняка крупного рогатого скота, купированию хвостов, кастрации свиней, и при других операциях на животных.

Исходя из приведенных результатов исследований и накопленного экспериментального материала по предпосевной обработке семян сельскохозяйственных культур излучениями низкотемпературной плазмы, можно предложить эти инновационные методы для широкого внедрения в производство при возделывании сельскохозяйственных культур по интенсивным нанотехнологиям. Что позволит получить более высокий и качественный урожай при минимальных затратах, что крайне важно в нынешних экономических условиях.

Применение предпосевного облучения семян также улучшит экологическую обстановку за счет снижения химической нагрузки на полях, так как эта технология позволяет получать высокие урожаи при применении минимальных доз минеральных удобрений, гербицидов и пестицидов.

3. Нейтрализация кислых почв электрическим полем.

Перспективным направлением биофизически обоснованных агронанотехнологий является и стимуляция электронно-ионных почвенных процессов слабым

электрическим полем. Это хорошо прослеживается на примере электронейтрализации кислых почв. В настоящее время раскисление производят путем внесения в пахотный слой 5-7 и более т/га известковых удобрений. Это очень дорогостоящее мероприятие. Кроме того, внесение известковых материалов ограничивается из-за наличия в них кадмия, стронция, мышьяка и других токсикантов. В России площади с повышенной кислотностью занимают около 40 млн. га и ежегодно расширяются. На кислых почвах резко снижается эффективность минеральных удобрений и высокопродуктивных сортов сельскохозяйственных культур.

Электронейтрализация почв - экологически безопасный прием, который позволит дать экономический эффект при замене традиционного известкования в размере около 4 тыс. рублей с гектара. Проведенными нами исследованиями установлено, что для удаления ионов водорода из пахотного слоя можно использовать электрическое поле напряженностью от 10 до 80 В/см в зависимости от свойств почвы и скорости движения агрегата по полю. При этом отрицательно заряженный орган располагают на глубине обработки почвы, а положительно заряженный - в поверхностном слое (3-5 см). Ионы водорода, обладая высокой подвижностью в электрическом поле, передвигаются к катоду, гидроксил-ионы - к аноду. Необычно высокая подвижность иона водорода при прохождении тока объясняется так называемым эстафетным механизмом передачи заряда. Если принять за оптимальную глубину корнеобитаемого слоя 25 см, то за его пределы H^+ -ион может быть выведен за 0,5-1,0 сек.

Этого достаточно, чтобы, применив мобильный агрегат, в ходе предпосевной обработки почвы провести нейтрализацию пахотного слоя. H^+ -ион, выведенный в подпахотный слой, частично промывается с фильтрационными токами воды, частично входит в почвенный поглощающий комплекс, замещая в последнем необходимый для питания растений ион кальция.

При этом имеет место и частичный электролиз, энергетические затраты на осуществление которого очень малы, так как восстанавливается на электроде лишь малая доля ионов водорода. К тому же электрохимический эквивалент этого

элемента в десятки раз меньше эквивалента других ионов. Наряду с перемещением протонов к катоду может идти нейтрализация по типу $\text{H}_2\text{O} + 2\text{H} = 2\text{H}_2\text{O}$ вследствие чрезвычайно быстрой миграции протонов через водородные связи под влиянием внешнего поля.

Одновременно электрическое поле способствует высвобождению из почвенного поглощающего комплекса (ППК) нитрат- и фосфат- содержащих ионов, которые перемещаются в сторону анода, т.е. приближаются к корневой системе растений, что положительно сказывается на их питании, особенно в начальный период вегетации. Гидроксил-ионы, подщелачивающие почвенный раствор, также приближаются к корнеобитаемой зоне и создают лучшие условия для питания растений и развития почвенных микроорганизмов. При нейтрализации почвы одновременно с высевом семян происходит электростимуляция семян и микроорганизмов за счет остаточной поляризации дисперсных почвенных частиц в электрическом поле, образующих разность потенциалов в посевном слое. Регулируемый генератор электрического тока, может устанавливаться на культиваторе или сеялке. Он занимает мало места и весьма экономичен.

Дальнейшие перспективные пути развития агронанотехнологий.

Уже сейчас имеется возможность внедрять биофизически обоснованные агронанотехнологии, отличающиеся экологичностью и экономичностью, бесспорно имеющие огромные перспективы, особенно в условиях глобального потепления и возможного наступления экологического кризиса. Так, разработаны методы и изготовлены промышленные образцы технических средств для обеззараживания и улучшения посевных качеств семян и повышения урожаев с помощью лазерных, ультрафиолетовых, электрических, магнитных и СВЧ-излучений.

Отрабатываются в производственных условиях методы и машины для предпосевной обработки семян излучениями плазмы инертных газов. В стрессовых условиях отличные результаты дают слабые электрические поля.

Перспективно и применение невысоких электрических

полей для снижения почвенной кислотности, повышения усвояемости фосфатов, снижения антропогенной нагрузки и т.п.

В связи со всем вышеизложенным следует сказать, что требуется сосредоточение усилий лучших научных коллективов, направленных на изучение теории ответа биологических систем на воздействие физических факторов, механизма их стимулирования, разработке эффективных биофизически обоснованных агронанотехнологий в земледелии на территории ООПТ и речных бассейнов.

Список литературы:

1. Гордеев А.М. и др. Отчет о проведении научно-исследовательских и внедренческих работ по экологически безопасным технологиям. Научный отчет / А.М. Гордеев, С.М. Вьюгин, А.Д. Прудников, Ю.А. Гордеев и др. – Смоленск: 2002 - 120 с.

2. Гордеев А.М. Биофизические основы эколого-адаптивного земледелия. Монография / А.М. Гордеев. – Смоленск: Смядынь, 1999. – 316 с.

3. Гордеев Ю.А. Стимулирование биологических процессов в семенах растений излучениями низкотемпературной плазмы. Монография / Ю.А. Гордеев. – Смоленск: Универсум, 2008. - 196 с.

4. Гордеев Ю.А. Инновационные агронанотехнологии - основа рационального природопользования днепровского Бассейна / Ю.А. Гордеев, А.Д. Прудников // Сб. мат. 2-го международ. экологического форума «Чистый город, чистая река, чистая планета». - Херсон: ХТПП, 2010. – С. 23-29.

УДК 502.65

КОНЦЕПЦИЯ ЭКОЛОГО-АДАПТИВНОГО ЗЕМЛЕДЕЛИЯ ДЛЯ ВОДООХРАННЫХ ЗОН

Ю.А. Гордеев

филиал ФГБОУ ВПО «РГУТиС» в г. Смоленске

Исторический анализ развития сельскохозяйственного производства показывает, что успешность земледелия и

величина получаемой продукции, в конечном счете, зависят от природно-ресурсного потенциала территории. Базой этого потенциала служит экологический баланс, а его важнейшей составной частью стали агроэкосистемы и природный агропотенциал в целом (именно рациональным использованием последнего объясняются многочисленные факты высокой продуктивности земледелия).

Установление и поддержание целесообразного экологического равновесия достигается двумя основными путями: функциональными и территориальными. Первому пути соответствует комплекс мероприятий по оптимизации природопользования, включающей экологизацию земледелия, регулирование хозяйственных нагрузок на территорию и т.п. Второй путь – собственно природоохранный, в его основе лежит реализация системно-балансового метода полной или частичной консервации территориальных комплексов, пассивной охраны отдельных экологических компонентов и множественности элементов. Соединение функционального и территориального методов создает предпосылки для сбалансированного природопользования, идущего на пользу сельскому хозяйству, здоровью человека и дальнейшему развитию общества.

Концепция адаптивного земледелия предназначена для водоохраных зон верховья Днестра, расположенного в Нечерноземной зоне. Однако отдельные ее положения могут быть использованы и в других районах.

Она должна способствовать решению неотложных и перспективных задач АПК, достижению его наивысшей продуктивности при рациональном использовании природных ресурсов водоохраных зон, максимальному сокращению вредных выбросов в окружающую среду, наибольшей экономической отдаче от деятельности общества без перегрузки экосистем.

В Концепцию входят: совершенствование землеустройства; сочетание в системах земледелия экстенсивных и экологически обоснованных интенсивных мероприятий, включающих соответствующие севообороты, системы обработки почвы, удобрения и защиты растений от вредных организмов, биологические формы воспроизводства

почвенного плодородия, в первую очередь клеверосеяние, люпиносеяние, промежуточные (в основном крестоцветные) культуры; внедрение специальных экологически безопасных и малоэнергетических инновационных технологий.

В настоящее время, когда у земледельцев нет возможности широкой интенсификации земледелия, Концепцией предлагается целесообразно сочетать интенсивные и экстенсивные системы земледелия. Для первых отводятся более плодородные почвы на выровненных и удаленных от водных объектов площадях. Здесь вводятся интенсивные севообороты, насыщенные высокопродуктивными культурами (лен, сахарная свекла и т.д.), в них осуществляется интенсивная технология возделывания культур. Таким образом, хозяйство может на небольшой площади зарабатывать средства для ускоренного расширенного воспроизводства.

На менее плодородных, трудно доступных площадях осуществляется экстенсивная система земледелия с севооборотами, насыщенными менее продуктивными, но и менее требовательными к плодородию почв и технологии возделывания, культурами (овес, озимая рожь), а также многолетними травами с большим удельным весом бобовых. Здесь повышение плодородия почв происходит за счет природных факторов, направляемых человеком.

Такой подход создает условия для перехода к агроландшафтным и биологическим системам земледелия, в которых должны гармонично сочетаться все отрасли сельского, лесного и водного хозяйства. При этом экстенсивные технологии сочетаются с интенсивными и инновационными, крайне необходимыми для получения экологически чистой товарной продукции. Особое внимание уделяется клеверосеянию, расширению посевов люпина и других зернобобовых культур, крестоцветных в качестве промежуточных и сидеральных культур, позволяющих снижать потребность в агрохимикатах и органических удобрениях.

На основе многолетних теоретических и полевых исследований предлагается следующая схема конкретных мероприятий, необходимых для практического осуществления Концепции в условиях водоохраных зон и ООПТ верхнего бассейна Днепра (табл.1).

Таблица 1

Схема основных мероприятий для осуществления Концепции

Наименование мероприятий	Цель мероприятий	Состав мероприятий	Ожидаемый эффект
<p>I. Переход к системам земледелия экологической направленности.</p>	<p>Обеспечение гармоничного сочетания сельскохозяйственного производства, лесного и водного хозяйства с природой. Осуществление экономически обоснованных систем земледелия.</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Разработка ландшафтных систем земледелия; – Сочетание экстенсивных и интенсивных технологий растениеводства; – Приведение структуры посевных площадей, сенокосов, пастбищ и залежи в соответствие с экономическими, экологическими требованиями и социальными условиями; – Вывод из активного оборота низкоплодородных, деградируемых и мелиоративно неустроенных земель с целью использования для повышения их плодородия природных факторов; – Введение соответствующих новым системам земледелия отраслей и технологий животноводства. 	<p>Обеспечение рационального использования земельных ресурсов, рентабельного ведения земледелия, получение экологически безопасных продуктов питания, улучшение здоровья населения.</p>

<p>II. Пересмотр систем землеустройства и землепользования.</p>	<p>Оптимизация агроландшафтов</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Оценка природно-экономических особенностей земельных угодий. – Приведение проектов землеустройства в соответствие с многоукладной экономикой. – Выделение земель для интенсивных и экстенсивных, ландшафтных и биологических систем земледелия, консервации, резерва, природоохранных технологий. 	<p>Создание сбалансированного природопользования, отвечающего интересам хозяйства, здоровья человека и прогресса общества.</p>
<p>III. Совершенствование севооборотов.</p>	<p>Более полное использование биологического воспроизводства почвенного плодородия.</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Расширение посевов промежуточных (в основном крестоцветных) культур; – Увеличение удельного веса в посевных площадях клевера, а так же люпина, сои и других зернобобовых культур; – Введение коротких и гибких севооборотов для мелкотоварных хозяйств. 	<p>Увеличение содержания в почве биологического азота и органического вещества, снижение стоимости кормов в 1,3-1,5 раза,</p>

			практически полное исключение пестицидов и снижение в 1,5-2 раза доз минеральных удобрений.
IV. Поддержание и повышение плодородия почв.	Создание оптимальных условий для возделывания бобовых культур и эффективного использования минеральных удобрений, снижение подвижности в почве химических токсикантов.	<ul style="list-style-type: none"> – Известкование почв, восстановление добычи и переработки местных известковых материалов. – Внесение достаточного количества органических удобрений. – Внедрение локального способа внесения минеральных удобрений. – Широкое использование сидератов. – Восстановление агрохимслужбы. – Организация добычи и переработки местных залежей фосфоритов. 	Активизация биологических процессов, повышение количества усвояемых элементов питания, улучшение структуры почвы. Повышение продуктивности земледелия не менее чем в 1,5 раза.

Продолжение таблицы 1

<p>V. Создание мощного окультуренного пахотного слоя.</p>	<p>Оптимизация физических и биологических свойств корнеобитаемой зоны.</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Обязательная вспашка с предплужниками, особенно после многолетних трав. – Внедрение вспашки с щелеванием. – Применение дешевых агромелиоративных мероприятий. – Обеспечение высокого качества всех полевых работ. 	<p>Повышение урожайности с.-х. культур на 12-15%, обеспечение устойчивости земледелия к неблагоприятным факторам среды.</p>
<p>VI. Интегрированная защита растений от сорняков, вредителей и болезней.</p>	<p>Снижение потерь урожая от вредных организмов.</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Преимущественное использование агротехнических мер: правильная обработка почвы, соблюдение севооборота, введение промежуточных культур, своевременное подкашивание трав и т.п. – Строгое соблюдение технологии, применения химических средств защиты растений. – Предотвращение занесения сорняков на поля. 	<p>Повышение урожайности с.-х. культур на 10-12%.</p>

<p>VII. Освоение физических способов в земледелии.</p>	<p>Сокращение применения агрохимикатов, повышение устойчивости растений к неблагоприятным условиям.</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Предпосевная обработка семян лазером, плазмой инертных газов, ЭМП, СВЧ и другими электромагнитными полями; – Электрообработка почвы с целью ее раскисления, высвобождения фосфатов и других элементов питания; – Создание биологически активных разностей потенциалов в корнеобитаемой зоне путем локализации пониженных доз минеральных удобрений. 	<p>Повышение урожайности с.-х. культур в 1,2-1,7 раза; снижение заболевания растений на 40 и более процентов; увеличение содержания в почве усвояемых элементов питания; повышение устойчивости растений к засухе, переувлажнению и переуплотнению почв; уменьшение доз минеральных удобрений, по крайней мере, на треть.</p>
--	---	---	---

Продолжение таблицы 1

<p>VIII. Рациональное использование загрязненных вредными химическими веществами земель.</p>	<p>Получение экологически безопасной продукции на незначительно загрязненных землях.</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Применение почвоуглубления; – Подбор сельскохозяйственных культур; – Применение органических веществ, цеолитов и других адсорбентов; – Первоочередное проведение на загрязненных угодьях агроэкологического мониторинга; – Расширение «чистых» технологий; – Применение специальных севооборотов, дешевых способов обработки почв и агромелиоративных приемов. 	<p>Получение экологически безопасных продуктов питания в зоне концентрации промышленных предприятий. Сохранение и повышение плодородия почв.</p>
<p>IX. Пропаганда экологической концепции земледелия, обучение кадров.</p>	<p>Доведение сути и значимости мероприятий до всех работников АПК.</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Выступления и беседы перед специалистами и руководителями; – Издание рекомендаций и специальной литературы; – Распространение информации через все источники СМИ и Интернет. 	<p>Повышение уровня экономических и экологических знаний у работников АПК.</p>

На основе анализа и оценки фактического использования земельных угодий, всестороннего изучения свойств ландшафта и почвы, следует обеспечивать природоохранное землеустройство и землепользование водоохранной зоны реки Днепр и ее притоков, а так же природоохранное ведение всех элементов систем земледелия. В перечень первоочередных природоохранных мероприятий должны входить:

- защита земель от водной эрозии;
- прекращение и предотвращение разрушительных антропогенных воздействий на почву;
- соблюдение режимов использования особо охраняемых территорий;
- охрана водных ресурсов от загрязнения химическими токсикантами;
- формирование природоохранных агроландшафтов.

На всех прилегающих в пределах 0,3-0,5 км и более к водоохраным зонам площадях необходимо применять природоохранные приемы земледелия. Так, крайне необходимо в наиболее эрозионно опасных местах введение почвозащитных севооборотов, насыщение и других севооборотов почвозащитными культурами, внедрение противоэрозионных агротехнических приемов и промежуточных культур, а также отдельных агроландшафтных приемов.

Большая почвозащитная роль принадлежит озимым промежуточным культурам (озимая рожь, озимый рапс на зеленый корм и др.), которые должны занимать не менее 11-12 процентов пашни. Четверть пашни, по крайней мере, в Нечерноземной зоне, должна быть отведена многолетним травам.

В наиболее опасный с точки зрения эрозионных процессов и ухудшения экологической ситуации весенний период растениями должно быть занято в среднем по прибрежным хозяйствам более 70% пашни. Это является надежной гарантией предотвращения смыва почв, сохранения в чистоте водоохранных зон и воды реки Днепр и его притоков.

При углах наклона в 1-2 градуса можно вести традиционное земледелие, 3-7 градусов - с применением

почвозащитных приемов, более 7 градусов - не использовать под пашню, а залужать.

Почвозащитную направленность следует придать и системе обработки почвы. Необходимо, в частности, более широко применять щелевание, а также чизелевание на глубину 35-40 см, что позволит переводить поверхностный сток во внутрипочвенный и снизить или предотвратить плоскостную эрозию.

Вся основная обработка и посев должны производиться поперек склонов, а где возможно - по горизонталям. В местах, где наблюдается рост оврагов, необходимо высаживать древесно-кустарниковую растительность. На водораздельных площадях важно сохранять лесные насаждения.

При нерациональном использовании бесподстильного навоза даже на значительных расстояниях от водоохранной зоны может произойти загрязнение Днепра. Поэтому необходимо соблюдать ряд правил, не допускающих загрязнения водоисточников.

Для участков, не вошедших в специальный водоохраный севооборот и в природоохранную систему земледелия, необходимо строго соблюдать общепринятые запрещающие загрязнения территорий меры.

Участки земель в пределах защитных полос предоставляются для размещения объектов водоснабжения, рекреации, рыбного и охотничьего хозяйства, портовых и гидротехнических сооружений при наличии лицензий на водопользование, в которых устанавливаются требования по соблюдению водоохранного режима.

Прибрежные защитные полосы, как правило, должны быть заняты древесно-кустарниковой растительностью или залужены.

Поддержание в надлежащем состоянии водоохраных зон, прибрежных защитных полос и водоохраных знаков возлагается на водопользователей. Собственники земель, землевладельцы и землепользователи, на землях которых находятся водоохраные зоны и прибрежные защитные полосы, обязаны соблюдать установленный режим использования этих зон и полос.

Установление водоохранных зон не влечет за собой изъятия земельных участков у собственников земель или запрета на совершение сделок с земельными участками, за исключением случаев, предусмотренных законом.

В поймах рек следует проводить только выборочное осушение, а вспашку производить в тех случаях и в тех местах пойм, где наблюдаются непродолжительные паводки и исключается их эрозионно-аккумулятивная деятельность. Пойменные земли необходимо использовать главным образом под улучшенные сенокосы и пастбища.

В водоохранной зоне применять минеральные удобрения можно только после стока талых вод и преимущественно локальным способом. Исключить их поверхностное внесение в осенне-зимний период и до схода снега весной.

Список литературы:

1. Гордеев А.М., Гордеев Ю.А. и др. Агроэкологический мониторинг в Смоленской области. Монография / А.М. Гордеев, Ю.А. Гордеев, С.М. Вьюгин, Н.А. Дементьев, Р.А. Исянов. – Смоленск: 2001. – 44 с.
2. Гордеев А.М., Гордеев Ю.А., Костюченков В.Н., Кремень А.С. Сокровищница земли Смоленской (Особо охраняемые природные территории и святыни края). Монография / А.М. Гордеев, Ю.А. Гордеев, В.Н. Костюченков, А.С. Кремень. - Смоленск: 2003. – 64 с.
3. Гордеев Ю.А. Экология агроландшафтов и экологическая концепция земледелия / Ю.А. Гордеев // Мат. науч.-практ. конф., посвященной 170-летию В.И. Чаславского «Творческое наследие В.И. Чаславского и современность». – Смоленск: 2004. – С. 20-25.
4. Гордеев Ю.А. Экология и экологическое образование. Монография / Ю.А. Гордеев – Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 480 с.

УДК 543.3:628.1

ИОНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СТОЧНЫХ ВОД

В.П. Гуськова, Л.С. Сизова, А.О. Анисимова
*Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г. Кемерово*

Среди имеющихся в мире проблем проблема качества воды является одной из главных. Для ее решения в первую очередь необходим аналитический контроль загрязнений объектов окружающей среды. Большое значение при оперативном контроле загрязнений имеют экспрессные методы, позволяющие достаточно просто и с высокой надёжностью определить содержание ионов на уровне ПДК. В настоящее время одним из перспективных методов для экспрессного многофакторного контроля вод является ионометрия. Наличие портативных приборов с автономным питанием дает возможность использовать их не только в лабораторных, но и в полевых условиях. Разработка ионоселективных электродов позволяет проводить многофакторный анализ (рН, окислительно-восстановительного потенциала, концентрации). В данной работе исследована возможность использования ионометрии для экспрессного определения сульфат-ионов, поверхностно-активных веществ, формальдегида в сточных водах. Исследования осуществляли на иономере МУЛЬТИ-ТЕСТ «ИПЛ-101-1» с функцией блока автоматического титрования. В качестве индикаторных использовали соответствующие ионоселективные электроды. А в качестве электрода сравнения - хлоридсеребрянный электрод.

Определение сульфатов методом ионометрии пока еще остается проблемой при анализе объектов окружающей среды, так как основными недостатками сульфат-селективных электродов является их малая селективность и нестабильность во времени электродного потенциала. Определение вели титрованием раствором хлорида бария в присутствии спиртового раствора 0,2М фторида натрия. В основе определения использовали реакцию образования труднорастворимых соединений $BaSO_4$ и BaF_2 . В конечной

точке титрования наблюдается ярко выраженный скачок потенциала фторид-селективного электрода.

При определении поверхностно-активных веществ в качестве индикаторного электрода применяли ПАВ - анионный электрод. Титрование проводили додецилсульфатом натрия. Исследования осуществляли на модельных растворах. Были изучены факторы, влияющие на величину скачка потенциала на кривой титрования: концентрация ПАВ в воде, рН, природа органического растворителя. В результате исследований было установлено, что наибольший скачок потенциала (150-200мВ) наблюдается при добавлении в анализируемую смесь хлороформа. Определение можно проводить в широком диапазоне рН среды от 3 до 8.

При разработке методики потенциометрического определения формальдегида в сточных водах в качестве индикаторного электрода использовали платиновый электрод. Исследована возможность применения в качестве титранта раствора гидрохлорид гидроксилamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) различной концентрации (от 0,025 моль/дм³ до 0,001 моль/дм³). В результате исследований было установлено, что наиболее четкий скачок потенциала происходит при рН раствора, равным 9 - 10, и при использовании титранта с молярной концентрацией от 0,0015 до 0,001 моль/дм³.

Метод позволяет быстро и селективно определить малые количества формальдегида в водных растворах с содержанием от 0,2 до 10 мг/дм³ в присутствии различных солей, оснований, ацетона и других карбонилсодержащих соединений.

При определении фосфат - ионов использовали индикаторные кальций - селективный и свинец - селективный электроды. В качестве титрантов использовали растворы нитрата кальция и ацетата свинца.

Правильность результатов определения проверяли методом добавок, а также сопоставлением с данными полученными арбитражными методами анализа. Расхождение между средними результатами, рассчитанное по t- критерию, статически незначимо и укладывается в рамки случайного разброса. Методики отличаются хорошей воспроизводимостью, селективностью и экспрессностью. Максимальная погрешность анализа не превышает 7%.

**ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД**

УДК 541.183

**ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНИОНИТОВ В
ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕКАЛЯ
(АНИОННОЕ ПАВ)**

Г.В. Славинская, О.В. Куренкова

*Воронежский государственный архитектурно-строительный
университет, г.Воронеж*

Проблема загрязнения природных вод поверхностно-активными веществами возникла после того, как их стали широко использовать в промышленности и в быту. Достаточно продолжительное время присутствие ПАВ в воде не вызывало опасений у экологов. Затем выяснилось негативное влияние поверхностно-активных веществ на объекты окружающей среды. Большинство поверхностно-активных веществ обладают чрезвычайно широким диапазоном отрицательного влияния на организм человека и водные экосистемы, ухудшают качество воды. ПДК поверхностно-активных веществ составляет 0,5 мг/дм³.

ПАВ активно участвуют в процессах перераспределения и трансформации других загрязняющих веществ (таких как хлорофос, анилин, цинк, железо, канцерогенные вещества, пестициды, нефтепродукты, тяжелые металлы). Незначительной концентрации ПАВ (0,05...0,10 мг/дм³) в воде достаточно, чтобы активизировать токсичные вещества.

Отрицательным, с гигиенической точки зрения, свойством ПАВ является их высокая пенообразующая способность. Пенообразование является настолько вредным свойством ПАВ, что по этому признаку часто лимитируется содержание их в воде. В пене на поверхности водоема концентрируются сами ПАВ, другие органические загрязнения, а также микроорганизмы, в том числе патогенные, что создает эпидемиологическую угрозу населению при разнесении пены ветром. Попадая на береговую растительность, пена нарушает

ее рост. По некоторым данным ПАВ, адсорбировавшись на поверхности воды в водоемах, повышают поглощение волн радиолокационного сигнала.

Очень страдают от ПАВ гидробионты, и, прежде всего рыба. Высокая токсичность ПАВ для рыбы и других организмов, живущих в воде, показана рядом исследователей. Отмечается зависимость степени и характера влияния ПАВ от их химической структуры. Наиболее вредное влияние на рыбу оказывают алкиларилсульфонаты. Менее токсичны неионогенные ПАВ. Одни и те же ПАВ на рыбу разных пород оказывают неодинаковое действие, причем сильнее они влияют на ценные породы.

По ряду данных ПАВ, попадая в организм, скапливаются на клеточных мембранах, покрывая их поверхность тонким слоем, и при определенной концентрации способны вызывать нарушения важнейших биохимических процессов, протекающих в них, нарушать функцию и саму целостность клетки. Особенно легко повреждаются мембраны эритроцитов, миелиновых оболочек нервов и эпителия кишечника. В связи с этим ПАВ обладают политропным действием, вызывая сдвиги в центральной нервной системе, системе крови, желудочно-кишечном тракте, выделительной системе.

У анионных поверхностно-активных веществ есть способность накапливаться в органах. В мозге оседает 1,9 % общего количества ПАВ, попавших на незащищенную кожу, в печени – 0,6 % и т. д. Они действуют подобно ядам: в легких вызывают гиперемии, эмфизему, в печени повреждают функцию клеток, нарушают передачу нервных импульсов в центральной и периферической нервной системах.

В эксперименте на животных исследователями достоверно доказано, что постоянное поступление с водой некаля (дибутилнафталинсульфоната натрия) в концентрации более 0,1 мг/дм³ вызывает поражение печени, кроветворного аппарата, отложение в организме солей кальция.

Существуют данные о возможности канцерогенного действия некоторых ПАВ, например 40 %-ного сульфанола. ПАВ всех классов хорошо проникают через кожу, вызывая в равной степени токсический и аллергенный эффекты.

Дерматологическое воздействие ПАВ порождает серьезные проблемы.

В связи с вышесказанным становится понятным большой интерес, который проявляют экологи к проблеме удаления ПАВ из сточных и природных вод. В некоторых регионах ситуация очень серьезная.

О том, что подземным водоносным слоям г. Воронежа грозит загрязнение анионным поверхностно-активным веществом – некалем, стало известно еще в 1959 году. Тогда была опубликована статья В.А. Иванова [1], в которой указывалось, что некаль не только сам легко фильтруется через слой почвы, но и увлекает с собой другие органические соединения. Высказывались опасения, что при недостаточной изоляции подземных горизонтов возможен водообмен между ними. Основания для этого имелись: песчаная прослойка не задерживает загрязнения, как и водоупорная глина, которая также может быть проницаемой для некаля. Анализы проб подземных вод, отобранных в 1958 году на разном расстоянии от полей фильтрации завода СК, обнаружили содержание некаля, равное 330 мг/л на удалении 400 м к юго-западу по направлению к реке Воронеж [1].

В 2007 году Управлением по охране окружающей среды г. Воронежа был составлен доклад о состоянии окружающей среды и природоохранной деятельности городского округа город Воронеж. В нем сказано, что имеется купол загрязненных некалем подземных вод, который формировался с 1949 г. до 1964 г. Источник некаля - сточные воды производства синтетических каучуков. Эти воды сбрасывались на поля фильтрации, расположенные в зоне питания Никольского водозабора (ВПС-9). За период существования завода некаль постепенно накапливался в нижних слоях четвертичного водоносного горизонта. В работе [5] названа площадь, занимаемая этим куполом – 7,5 км². Концентрация некаля доходит до 1660 ПДК. Следы некаля обнаруживаются в воде водозаборов № 6, № 9 по настоящее время.

Один из способов борьбы с загрязнением воды некалем - разрушение молекулы электронным способом. С 1984 г. до 2000 года производилась деструктивная очистка подземных вод

методом обработки их потоком ускоренных электронов на двух электронно-лучевых устройствах.

Нами выяснено, что технология очистки разработана ВНИИ технической физики и автоматизации (г. Москва), а установки типа ЭЛВ разработаны и изготовлены Институтом ядерной физики им. Г.И. Будкера (г. Новосибирск). Ресурс таких установок, указанный изготовителями – 7,0-7,5 тыс. часов в год. В их информационном листке не указано, на какие фрагменты распадаются молекулы некаля при облучении их пучком электронов. Нет никакой гарантии того, что вновь образовавшиеся вещества менее токсичны, чем некаль. В молекуле некаля два бензольных ядра. Они трудно поддаются деструкции, поэтому при облучении можно получить отдельные ядра бензола, которые таковыми и останутся в воде. Поэтому некаль нужно не разрушать, а удалять. В этом случае можно говорить о соблюдении основного требования к питьевой воде – вода должна быть безопасной для человека.

В докладе (с. 38) отмечена реальная угроза загрязнения воды Никольского водозабора. Из-за этого производительность водозабора ВПС-9 ограничена, скважина № 28 не задействована, несмотря на дефицит питьевой воды в городе. Вследствие этого, как сказано в докладе, необходима разработка мероприятий по ликвидации существующего очага загрязнения подземных вод.

Гидрогеолог А.В. Коробкин в статье [3] отметил, что «некоторые скважины можно использовать как защитные – откачивать примерно 2500 м³ воды в сутки». А вот куда направить эту некондиционную воду? Очищать или сбросить в водохранилище? Но если сбросить, то увеличится содержание некаля в воде, а ПДК по содержанию некаля всего 0,5 мг/л.

В одной из работ написано, что наша водопроводная вода - на 75 % вода водохранилища. Если даже цифра не такая, то связь воды водохранилища и водоносных горизонтов очевидна. По содержанию органических примесей в водопроводной воде у нас есть собственные данные. О результатах контроля качества воды по окисляемости нами докладывалось в 2008 г [6]. Через 10 лет после начала работы водохранилища, то есть в 1982 году, окисляемость водопроводной воды возросла с 1,0 до 3,0-3,5 мг О₂/л, а в 2008 стала равной 4,5-5,0 мг О₂/л. Такое возрастание

этого показателя, действительно, может свидетельствовать о том, что в артезианской воде 75 % воды водохранилища. Это создает угрозу попадания некаля с этой водой в горводопровод.

Методы, используемые в настоящее время для очистки воды от ПАВ, не обеспечивают большой глубины очистки воды на уровне современных требований. Такая глубина может быть достигнута только сорбционными методами.

В Воронеже этой проблемой занимались еще 40 лет назад именно в отношении некаля. Была предложена технология использованием анионита АВ-16г для очистки сточных вод завода СК (дисс. Куролап Н.С., 1970 г., ВГУ). Предполагалось проведение регенерации анионита раствором поваренной соли в этиловом спирте с последующей отгонкой спиртово-водной фракции и возвратом спирта для приготовления регенерата. Для выделения некаля следовало охладить кубовую жидкость, затем некаль отделить на нутч-филт্রে. При этом еще осталась проблема кубовой жидкости.

Ионные ПАВ можно удалить из воды с помощью ионного обмена. Степень извлечения ПАВ зависит от их концентрации, рН среды, свойств ионитов, качества и количества примесей в очищаемой воде.

В настоящее время промышленностью освоен синтез анионитов разных типов на разной полимерной основе, которые содержат функциональные группы разного характера. Нами решалось несколько задач, среди которых:

1. выявление анионитов с высокой сорбционной емкостью поглощения некаля;
2. анионитов, способных поглощать вещество за малый промежуток времени, так как от этого зависит производительность установки: чем быстрее сорбция, тем с большей скоростью потока, а, следовательно, и с большей производительностью, может работать филтър;
3. анионитов, которые можно регенерировать без применения растворителей.

Возможность промышленного использования поглотителя определяется двумя наиболее важными характеристиками - адсорбционной емкостью, а также скоростью процесса адсорбции. Чтобы определить условия, при которых сорбция

протекает с наибольшей скоростью, проводили оценку кинетических свойств анионитов в разной ионной форме, изменяли гранулометрический состав и температуру. Определили величину сорбции анионитов. Она колеблется для разных анионитов от 100 до 800 мг на 1 г сухого анионита.

Следующий этап – разработка способа регенерации, в который входил выбор анионита, способный не только сорбировать, но и десорбировать некаль. Среди большого числа испытанных реагентов наиболее эффективным оказался анионит на стирольной матрице с третичными функциональными группами, который не только обладает высокой сорбционной емкостью, но и регенерируется раствором едкого натрия с концентрацией 10 г/л.

Для предотвращения сброса щелочного раствора и некаля проводилось выделение щелочи и отдельно некаля методом электролиза. По данным пилотных испытаний для очистки 1 м³ воды расход натриевой щелочи составил 43, а соляной кислоты – 37 г.

Разработанный способ сорбционной очистки воды от анионного ПАВ исключает применение токсичных органических растворителей; не требует расхода свежей воды на собственные нужды установки; отсутствует сброс щелочных и кислотных сточных вод; дает возможность утилизации выделенных ПАВ с возвратом в производство; позволяет получать очищенную воду, имеющую нейтральную среду, которую можно использовать повторно в производстве на технические нужды.

Данный метод прошел испытания на пилотной установке, в продолжение которых эффективность очистки воды составила 75-92 %.

Для уточнения условий проведения очистки воды от некаля и, главное, режима регенерации и утилизации щелочи методом электролиза, нужно продолжить ресурсные испытания, чтобы выяснить, насколько долго способен анионит сохранять сорбционную способность, оценить его износоустойчивость. Кроме того, уточнить расходы щелочи и кислоты на очистку 1 м³ воды и зависимость этих параметров от концентрации некаля в воде и др. Оценить влияние других

примесей органической природы на сорбцию некаля. Провести испытания на реальной воде из скважин водозабора. Желательно выявить марки других анионитов, обладающих требующимися свойствами.

Список литературы:

1. Валашек Ю. Очистка сточных вод от производства дивинилстирольного каучука / Ю Валашек, Б. Погл., С. Зедек // Очистка промышленных сточных вод. Труды ВОДГЕО. - Под общей ред. проф. А.И. Жукова. - М.: Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам. - М., - 1960. – С. 72-82.

2. Влияние на подземные воды жидких выбросов завода СК / В.А Иванов // Сб. трудов Воронеж. отделения Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – Воронеж: Воронеж. книжное изд-во, 1959. Вып. 2. – С. 175-179; О проскоке некаля через почвенный биофильтр // Там же. – С. 181-185.

3. Калугина Н.В. Мониторинг подземных вод / Н.В Калугина. - Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология. - 2003. - № 2.

4. Куролап Н.С. Изучение возможности сорбции поверхностно-активных веществ анионного типа ионообменными смолами / Н.С. Куролап. – Автореф. дис. к.х.н., Воронеж, 1970. - 24 с.

5. «Мыльное озеро» под Воронежем – причина дефицита воды в кранах. <http://Voronezh.rfn.ru/rnews.html?id>.

6. Славинская Г.В. О поверхностно-активных веществах в природных водах / Г.В. Славинская, О.В. Ковалева // Город и Экология. Материалы IV Межрегион. науч.-практ. конф. – 29 мая 2008 г. – Воронеж. – С. 65-67.

УДК 628.16.08

**УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ПУТЕМ
СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ
МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова

Алтайский государственный технический университетим.

И.И.Ползунова,г. Барнаул

Водно-ресурсный потенциал России характеризуется большими запасами, масштабы и основные характеристики которых во многом уникальны. В то же время в Российской Федерации существует проблема обеспечения промышленности и населения водой требуемого качества, которая обусловлена весьма неравномерным распределением водных ресурсов по территории страны, значительной их временной изменчивостью, а также достаточно высокой степенью загрязненности. Поэтому обеспечение экономически эффективного и экологически безопасного водопользования, защита водных ресурсов от загрязнения – одна из наиболее важных задач современности.

Водные ресурсы Алтайского края представлены поверхностными и подземными водами, при этом качество воды крупнейших водных объектов края постепенно ухудшается из-за интенсивного хозяйственного освоения.

В Алтайском крае и г. Барнауле основными загрязняющими веществами водных объектов являются соединения тяжелых металлов и нефтепродукты, которые поступают со сточными водами предприятий машиностроения. Попадая в водные объекты, такие стоки ухудшают их качество, уменьшая или исключая возможности предоставления населению и различным отраслям хозяйства водных, энергетических, биологических и других ресурсов.

Одними из наиболее перспективных методов очистки загрязненных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов являются сорбционные. При этом большая роль отводится материалам, которые можно изготавливать и из вторичного

сырья, например, из отходов деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, пищевой промышленности, что позволит решить две задачи: очистку воды и одновременно утилизацию отходов. Создание таких материалов является наиболее перспективным направлением совершенствования систем очистки стоков в целях рационального природопользования и сохранения потребительских свойств водных ресурсов.

Полученный ранее сорбционный материал на основе древесных опилок и бентонитовых глин отличается невысокой механической прочностью и постепенное вымывание сорбционного слоя [1]. Поэтому нами была предложена модификация сорбентов с целью улучшения их физико-механических характеристик.

В работе использовались бентонитовые глины Таганского и Хакасского месторождений и древесные опилки трех видов (сосновые, осиновые, березовые). Для увеличения пористости и лучшего закрепления частиц бентонита опилки предварительно подвергались модификации. В качестве модификаторов использовались растворы: 5 %-ый ортофосфорной кислоты, 0,5 н и 1 н соляной кислоты и гидроксида натрия. Соотношение бентонита и опилок варьировалось от 1:1 до 1:5.

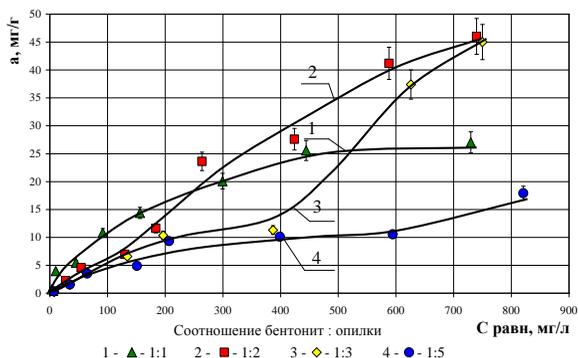


Рисунок 1 – Изотермы сорбции ионов меди на материале из кальцевого бентонита содовой активации и модифицированных сосновых опилок

На рисунке 1 представлены кривые сорбции для материала на основе опилок, модифицированных раствором ортофосфорной кислоты, с нанесением на них бентонитовой глины Таганского месторождения кальциевой содовой активации и натриевой с соотношением бентонита и опилок от 1:1 до 1:5. Сорбционная емкость определялась для модельных растворов сульфатов меди и никеля с концентрацией от 10 до 1000 мг/г.

При равновесной концентрации очищаемого раствора до 250 мг/л с увеличением количества бентонита в составе материала сорбционная емкость увеличивается. Однако свыше данной концентрации максимальная эффективность извлечения меди характерна для сорбента с соотношением бентонит: опилки 1:2 (до 45 мг/г). Кроме того, этот материал имеет достаточно высокие прочностные характеристики и значительный суммарный объем пор. Емкость материалов, изготовленных на основе березовых и осиновых опилок, практически одинакова.

На рисунке 2 представлены кривые сорбции ионов меди и никеля для материалов на основе активированной бентонитовой глины Хакасского месторождения с использованием модифицированных сосновых опилок.

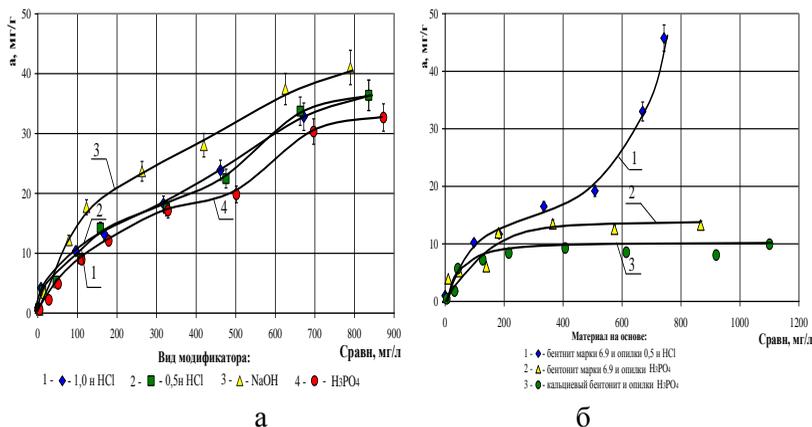


Рисунок 2 – Изотермы сорбции на материале из активированного бентонита Хакасского месторождения и модифицированных сосновых опилок: а) ионов меди; б) ионов никеля

Наибольшей сорбционной емкостью (до 40 мг/л) по отношению к ионам меди обладает материал на основе опилок, модифицированных раствором гидроксида натрия. Однако этот сорбент быстро разрушается в водной среде, что затрудняет его практическое использование. Для материалов с обработкой 0,5 н и 1 н растворами соляной кислоты сорбционная емкость оказалась близкой и достигает значения 36 мг/г. Поэтому целесообразнее использовать в качестве модификатора 0,5 н раствор соляной кислоты.

По отношению к ионам никеля максимальной степенью извлечения ионов тяжелых металлов обладает материал на основе опилок, модифицированных раствором соляной кислоты, его емкость достигает 45 мг/л.

В результате проведенных экспериментов, выявлено, что в качестве основы для сорбента лучше использовать сосновые опилки, а модификатора – 0,5 н раствор соляной кислоты, этот материал обладает более высокими значениями сорбционной емкости и механической прочности. При этом вид бентонита практически не оказывает влияния на степень извлечения ионов тяжелых металлов.

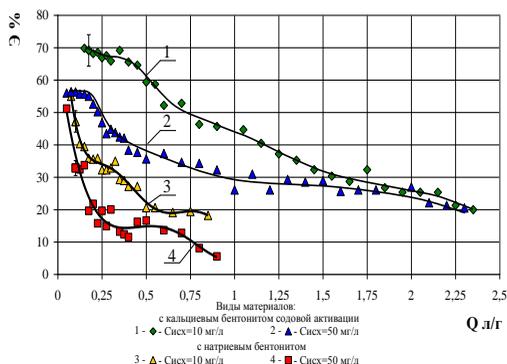


Рисунок 3 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов меди от удельного объема (Q) раствора на материалах из Таганского бентонита и сосновых опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой

В динамических условиях для извлечения ионов тяжелых металлов было решено использовать сорбент из бентонитовых глин Таганского месторождения и сосновых опилок, модифицированных ортофосфорной кислотой, а также активированного бентонита Хакасского месторождения и сосновых опилок, модифицированных соляной кислотой. Они имеют достаточно высокие прочностные характеристики и суммарный объем пор при сопоставимой сорбционной емкости. Использовались модельные растворы сульфатов меди и никеля с концентрацией 50 и 10 мг/л, скорость процесса фильтрования составляла 3-5 м/ч.

На рисунке 3 приведены зависимости эффективности очистки от ионов меди на материале с Таганским бентонитом и сосновыми опилками, модифицированными ортофосфорной кислотой от удельного объема пропущенного раствора. Наибольшая степень извлечения 70 % оказалась при использовании сорбента с активированным кальциевым бентонитом ($C_n=10$ мг/л), с натриевым бентонитом для аналогичной начальной концентрации составила порядка 50 %. При $C_n=50$ мг/л наибольшая эффективность достигает 55 % для материала с активированным кальциевым бентонитом и 50 % – с натриевым.

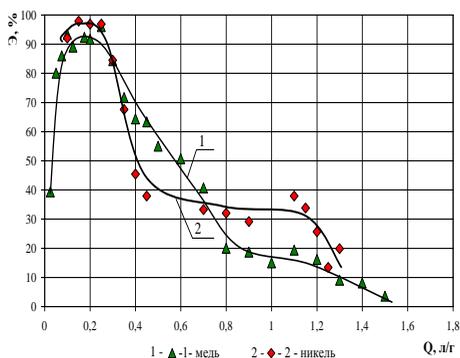


Рисунок 4 – Зависимость эффективности извлечения (Э) ионов меди и никеля от удельного объема (Q) раствора на материалах из Хакасского бентонита и сосновых опилок, модифицированных соляной кислотой

Аналогичные исследования с Хакасским бентонитом показали эффективность извлечения ионов меди и никеля 95 % и 98 % соответственно (рисунок 4). Однако в данном случае

происходит некоторое уменьшение удельного объема пропущенного раствора.

Также изучалась сорбционная емкость материала по отношению к нефтепродуктам, в качестве которых выбрана фракция бензина АИ-92, кипящая при температуре выше 100 °С, и проводился сравнительный анализ эффективности очистки от них на различных материалах (таблица 1). Эффективность извлечения нефтепродуктов полученным сорбентом достигает 88,4 %, что сопоставимо с опилками, поэтому в последующих исследованиях было решено использовать только древесные опилки. С целью увеличения их гидрофобности производилась обработка путем смешения с измельченным парафином в соотношении 2:1. Смесь нагревалась при постоянном перемешивании до температуры плавления парафина, после чего охлаждалась. Степень извлечения нефтепродуктов на данном сорбенте достигает 91,2 %, что превышает значения для других материалов и сопоставимо с эффективностью при использовании активного угля БАУ (99,4 %).

Таблица 1 – Эффективность (Э) очистки от нефтепродуктов на различных материалах

Исследуемый материал	Исходная концентрация					
	40 мг/л			100 мг/л		
	$C_{\text{равн}}$, мг/л	СОЕ а, мг/г	Э, %	$C_{\text{равн}}$, мг/л	СОЕ а, мг/г	Э, %
Сосновые опилки	8,50	1,26	78,8	15,4	3,38	84,6
Хакасский бентонит	6,32	1,35	84,2	13,2	3,47	86,8
Сорбент на основе Хакасского бентонита и парафина	8,09	1,28	79,8	16,4	3,34	83,6
Сорбент на основе модифицированных осиновых опилок и Хакасского бентонита	12,4	1,10	78,8	15,8	3,37	84,2

Продолжение таблицы 1

Сорбент на основе модифицированных сосновых опилок и Хакасского бентонита	6,30	1,35	84,3	11,6	3,54	88,4
Сорбент на основе сосновых опилок и парафина	3,39	1,44	90,2	8,8	3,65	91,2
БАУ	0,33	1,59	99,2	0,6	3,98	99,4

В динамических условиях также была изучена эффективность извлечения нефтепродуктов, в качестве загрузки использовались сосновые опилки, а также материал на основе опилок и парафина. Опыты осуществлялись на модельных растворах нефтепродуктов с концентрацией 50 мг/л. Результаты исследований представлены на рисунке 5.

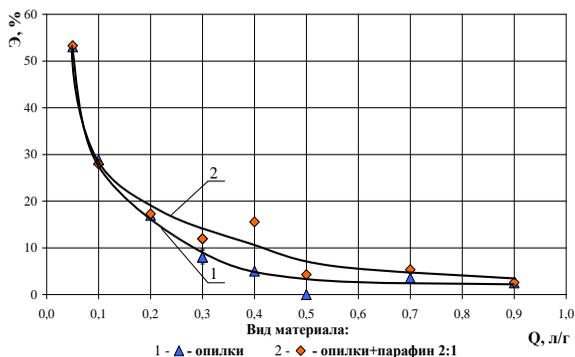


Рисунок 5 – Зависимость эффективности извлечения (Э) нефтепродуктов от удельного объема (Q) раствора на различных материалах

Для обоих материалов зависимости имеют аналогичный характер. Эффективность извлечения нефтепродуктов невелика и достигает 55 % при пропускании первых порций раствора, затем она резко снижается до 5 %. Таким образом, извлечение нефтепродуктов из сточных вод целесообразнее проводить в статических условиях на материале из сосновых опилок и

парафина, используя стандартную схему очистки и оборудование.

Полученные сорбционные материалы позволят извлекать из воды ионы тяжелых металлов с эффективностью не менее 85 %, а нефтепродуктов 90 %, а также создавать на предприятиях замкнутые водооборотные циклы и предотвратить вторичное загрязнение водоемов.

Список литературы:

1. Исследования по модификации древесных опилок для получения новых сорбционных материалов. Ползуновский вестник №4-2, изд-во ОАО «Алтайский дом печати», 2011. – с. 169-172.

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ АММОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Е.Н.Калюкова, Н.Н.Иванская, Е.А.Корчагина
*Ульяновский государственный технический университет,
г.Ульяновск*

Аммиак – один из основных компонентов загрязнения хозяйственно-бытовых сточных и природных вод. В настоящее время существует достаточно широкий спектр технологий удаления ионов аммония из воды [1,2]. Наиболее часто используются химические и физико-химические способы очистки, в том числе сорбционные и ионообменные процессы, окисление, биофильтрация, обратный осмос. Выбор метода удаления ионов аммония зависит от исходной концентрации примеси и наличия или отсутствия необходимости очистки этой воды по другим компонентам.

Способ удаления аммония путем подщелачивания воды (ионы аммония в щелочной среде образуют аммиак) и последующего удаления аммиака используется при очистке сточных вод. Однако в подготовке питьевых вод не практикуется из-за необходимости последующей нейтрализации щелочи кислотой. При использовании различных физико-химических методов ион аммония удаляется наряду с другими катионами. В процессе умягчения воды с помощью катионитов

одновременно с удалением катионов кальция и магния происходит частичное удаление ионов аммония. При хлорировании или озонировании воды проявляются восстановительные свойства ионов аммония. Хлорирование воды приводит к удалению аммония, при этом в зависимости от количества хлора в нейтральной среде могут образовываться мон-, ди-или трихлорид амина. Для окисления ионов аммония озон практически не используется, так как на 1 моль аммиака идет в четыре моль O_3 . При этом в первую очередь идет окисление железа, марганца, нитритов и других веществ, обладающих восстановительными свойствами.

Сорбционный процесс извлечения аммиака из воды в промышленном масштабе не используется. Хотя для удаления аммония могут быть использованы природные материалы – клиноптилолиты и опоки из определенных месторождений[3,4]. Учитывая, что природные сорбенты имеют невысокую стоимость и достаточную глубину очистки по отношению к катионам металлов, в работе исследовали сорбционную способность природных сорбентов (опока, диатомит и доломит) по отношению к катионам аммония.

Опоки-природные глины кремнеземистой породы со сложным химическим составом, колеблющимся в широких пределах, состоят из мелкозернистого аморфного кремнезема с примесью глины, песка, глауконита, отличаются повышенным содержанием Fe_2O_3 и MgO .

Диатомит –рыхлая или сцементированная кремнистая горная порода белого, светло-серого или желтоватого цвета, более чем на 50% состоит из панцирей диатомей. Диатомиты обладают большой пористостью, малой плотностью (не тонут в воде), адсорбционными и теплоизоляционными свойствами. Химически диатомит на 96% состоит из водного кремнезема.

Природный доломит – осадочная карбонатная горная порода, белого, серого или другого цвета, целиком или преимущественно состоящая из породообразующего минерала класса карбонатов – доломита, $CaMg(CO_3)_2$.

На выбранных природных сорбентах изучали эффективность очистки воды от катионов аммония

сорбционным методом и определяли количественные характеристики процесса сорбции.

Опоку и доломит использовали в виде зерен с размером фракции 1-2 мм. Природный исходный диатомит использовали в виде порошка. Исследования проводили с использованием модельных растворов хлорида аммония с концентрацией катионов NH_4^+ от 10 мг/л до 500 мг/л. В растворах рН не корректировался и в исходных растворах был приблизительно равен 5,3. Сорбционные свойства сорбентов определяли статическим методом. Концентрацию ионов NH_4^+ определяли до и после процесса сорбции с помощью ионоселективного электрода.

Для определения характера сорбции и сорбционных свойств исследуемых горных пород строили изотермы сорбции, отражающие зависимость сорбционной способности от концентрации сорбируемого компонента при постоянной температуре.

По результатам проведенного исследования была рассчитана адсорбция Γ ионов NH_4^+ из растворов хлорида аммония на исследуемых сорбентах и построены изотермы адсорбции(рис.1).

Экспериментально величину адсорбции растворенных веществ на твердом сорбенте вычисляли по уравнению(1):

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \cdot V_{\text{раствора}}}{m_{\text{сорбента}}} \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация катионов NH_4^+ в растворе, ммоль/л; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация катионов NH_4^+ в растворах после сорбции, ммоль/л; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л; $m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, используемого для процесса сорбции, г.

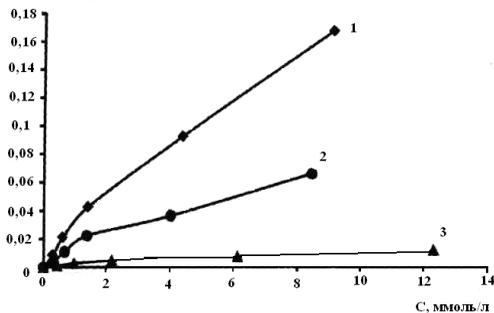


Рисунок 1. Изотерма сорбции ионов NH_4^+ на природных сорбентах в зависимости от равновесной концентрации раствора: 1-опока; 2-диатомит; 3-доломит

Изотермы, полученные для всех исследуемых природных сорбентов, по внешнему виду похожи (особенно, если их смотреть на отдельных графиках). По классификации БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) они больше напоминают изотерму II типа, которая характерна для сорбента со смешанной структурой [6]. Нижнюю выпуклую часть таких изотерм связывают с наличием в сорбенте микро- и макропор. Менее крутой начальный подъем кривых изотерм типа II и IV может быть обусловлен моно- и полимолекулярной адсорбцией для сорбентов переходнопористого типа. Из графика на рис.1 видно, что на опоке величина адсорбции гораздо выше по сравнению с величиной адсорбции на других исследуемых природных материалах при одних и тех же исходных концентрациях.

Степень извлечения катионов аммония на всех трех исследуемых сорбентах имеет довольно низкое значение (рис.2). Самая высокая степень очистки раствора получена на опоке, самая низкая — на доломите. С увеличением концентрации исходного раствора степень извлечения катионов NH_4^+ из растворов уменьшается. Степень очистки растворов определяли по формуле (2):

$$\alpha = \frac{(C_{исх} - C_{равн})}{C_{исх}} \cdot 100(\%), \quad (2)$$

где $C_{исх}$ — исходная концентрация катионов NH_4^+ в растворе, ммоль/л; $C_{равн}$ — равновесная концентрация катионов NH_4^+ в растворах после сорбции, ммоль/л.

На практике для анализа и расчетов часто используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха[7]:

$$\Gamma = vC^{1/n} \quad (3)$$

где: v и $1/n$ – константы; C – равновесная концентрация.

Из зависимости $\lg \Gamma - \lg C_{\text{равн}}$ были определены константы уравнения Фрейндлиха (рис.3.).

Для определения максимальной адсорбции строили графики в координатах $1/\Gamma - 1/C$ и определяли значение максимальной адсорбции, которая соответствует полному насыщению поверхностного слоя (рис.4).

Из графика на рис.4 определена максимальная адсорбция ионов NH_4^+ для исследуемых природных сорбентов (табл.1.)

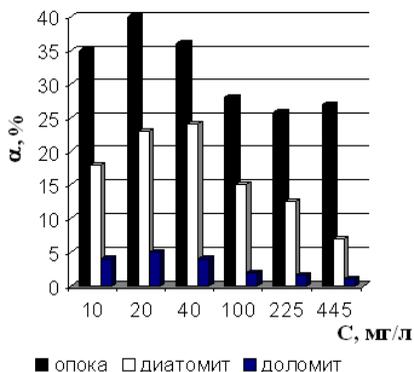


Рисунок 2. Изменение степени извлечения катионов аммония в зависимости от исходной концентрации раствора и вида сорбента

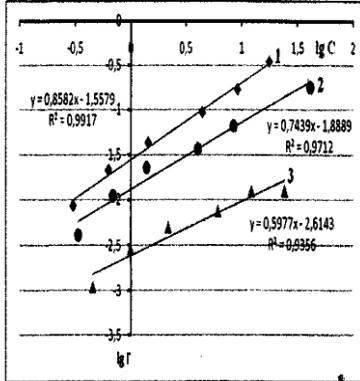


Рисунок 3. Логарифмическая форма уравнения Фрейндлиха для процесса сорбции катионов аммония: 1-опока, 2-диатомит; 3-доломит.

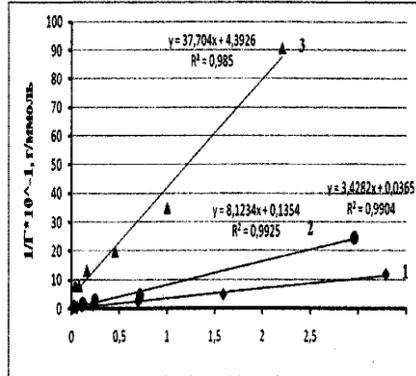


Рисунок 4. График для определения максимальной сорбции ($\Gamma_{\text{макс}}$) катионов NH_4^+ на исследуемых сорбентах: 1-опока; 2-диатомит, 3-доломит.

Таблица 1

Сравнение количественных характеристик процесса сорбции катионов аммония в зависимости от вида сорбента

Сорбент	Степень адсорбции, %	Уравнение Фрейндлиха	Γ , ммоль/г ($C_{\text{равн}} = 1$ ммоль/л)	$\Gamma_{\text{мак}}$, ммоль/г
Опока	40-27	$\Gamma=0,027 C^{0,86}$	0,027	
Диатомит	25-8	$\Gamma=0,013 C^{0,74}$	0,013	
Доломит	5-2	$\Gamma=0,0024 C^{0,6}$	0,0024	

По результатам работы можно сделать вывод, что опока обладает более высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам NH_4^+ по сравнению с остальными природными сорбентами. По величине адсорбционной способности сорбенты можно расположить в ряд: опока>диатомит>доломит.

Список литературы:

1. Пригун И.В. Технологии удаления аммиака /И.В.Пригун, М.С.Краснов //Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение.-2009.-№8.-С.36-42.

2. Самбурский, Г.А. Эколого-экономические аспекты выбора технологии удаления аммиака (аммонийного азота) из воды, предназначенной для локального питьевого водоснабжения /Г.А.Самбурский//Вестник МИТХТ,2010. –т.5.- № 5.

3. Водоочистка от аммоний иона (аммиака) цеолитом природным (клиноптилолит) марки ЦПС [Электронный ресурс]. URL: <http://www.promc.ru/zeolite/index.php?page=ammonia>(дата обращения: 20.06.2011).

4. Кондрашова А.В. Динамика и кинетика процесса адсорбции ионов аммония на опоке /А.В.Кондрашова, Р.И.Кузьмина// Известия вузов. Серия "Химия и химическая технология".-2008.-Т.51.-№10.С.72-74.

5. Калюкова Е.Н. Адсорбция катионов марганца и железа природными сорбентами / Е.Н.Калюкова, В.Т.Письменко, Н.Н.Иванская // Сорбционные и хроматографические процессы . -2010.Т.10.-Вып.2.-С.

6.Смирнов А.Д. Сорбционная очистка вод/А.Д.Смирнов.-Л.:Химия,1982. -168 с.

7.Фрог Б.Н.Водоподготовка: Учебное пособие для вузов /Б.Н.Фрог, А.П.Левченко. –М.: Издательство МГУ,1996.-680с.

СОРБЕНТЫ ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА

Ж.С.Ташенова, Ж.К.Идришева

*Восточно-Казахстанский государственный технический
университет им Д.Серикбаева, Казахстан*

Проблема полной очистки производственных стоков от растворенных в воде органических веществ, в частности фенолов, является одной из наиболее важных и одновременно трудно решаемых. Фенол даже в малых количествах представляет большую опасность как для здоровья человека, так и для окружающей среды. Для очистки сточных вод от фенола используется несколько методов, в том числе широко применяются сорбционные методы.

К природным сорбентам можно отнести запасы алюмосиликатов – цеолитов и бентонитов Восточного Казахстана. Бентониты Таганского месторождения представлены в основном щелочными и щелочно-земельными типами, основной минерал – монтмориллонит. Природный материал имеет следующий состав: SiO_2 -52,45; TiO -0,20; Al_2O_3 – 21,11; Fe_2O_3 -1,89; CaO – 2,31; MgO – 2,82; K_2O – 0,58; Na_2O – 0,12; SO_3 -0,32.

Эксперименты проводились на модельных растворах с концентрацией 37,632; 18,816; 3,136; 1,568. В ходе экспериментов подбирались условия очистки (расходы сорбента, режим обработки – статический или динамический, время обработки).

В ходе проведения эксперимента было выявлено, что лучшими сорбционными характеристиками обладают бентонитовые глины Таганского месторождения 14-го горизонта. Однако для бентонитовых глин характерна низкая устойчивость к воздействию водных растворов, проявляющаяся в том, что глины "расплаваются", ухудшая при этом показатели отстоя и фильтрации обрабатываемых стоков. Поэтому для экспериментов использовали бентонитовые глины, прошедшие кислотную обработку. Эксперименты проводили в статических условиях, полученные при этом пульпы достаточно хорошо отстаивались и фильтровались. На рисунке 1 представлены результаты очистки сточных вод от фенола.

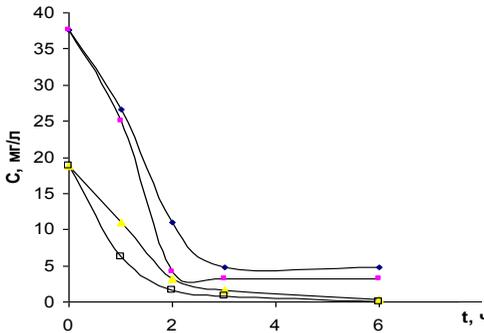


Рисунок 1. Результаты извлечения фенола из сточных вод кислотноактивированной бентонитовой глиной

Как видно из представленных данных, обработка стоков кислотноактивированной глиной позволяет извлечь до 100 % фенола из стоков, время обработки составляет 2-6 часов. Таким образом, проведенные эксперименты доказывают, что бентониты Восточного Казахстана могут быть успешно использованы в качестве природных сорбентов для очистки сточных вод от фенола.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТУРКМЕНСКИХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ДЕАММОНИЗАЦИИ И УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

Х. Н.Евжанов, Т. В.Никуличева

*Институт химии Академии наук Туркменистана, Ашхабад,
Туркменистан*

В Институте химии АН Туркменистана активно ведутся работы по определению областей применения и эффективному использованию местных природных материалов, в том числе цеолитов.

Исследованиями установлено, что образцы цеолитов Бадхызского цеолитоносного района (Туркменистан) представляют собой клиноптилолит с содержанием основного минерала 70-80 % и по основным показателям сорбционной способности, хемостойкости и механической прочности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к неорганическим сорбентам. В качестве сорбентов бадхызские цеолиты испытаны на конкретных объектах.

1. Через дробленный природный цеолит пропускали сточную воду цеха синтеза аммиака (ПО "Марыазот"). Концентрация NH_4^+ в сточной воде 40 мг/л, солесодержание 1 г/л. Скорость фильтрования изменяли от 0,3 до 1 м/ч. При скорости потока 0,3 м/ч достигается 99% очистка от NH_4^+ 120 объемов сточной воды. В таких же условиях 50 объемов сточной воды с концентрацией NH_4^+ 25 мг/л и солесодержанием 4 г/л очищается от NH_4^+ на 70%. Цеолит регенерировали 5% раствором хлорида натрия.

2. Для доумягчения пресной воды (ΣCaMg 4 мг•экв/л, солесодержание 0,6 г/л, рН 7,2) использованы образцы цеолита, отмывые от растворимых примесей 1) дистиллированной водой, 2) 0,1 н раствором соляной кислоты. В условиях опыта по первому варианту получено 50 объемов фильтрата, умягченного на 65% с рН 8,3 и несколько увеличенным содержанием Na^+ ; по второму варианту - 50 объемов воды умягчено на 40%, рН 4, проявляется селективность цеолита к кальцию. Результаты исследований показали, что туркменские цеолиты могут быть использованы как:

- высокоэффективные сорбенты для деаммонизации воды,
- умягчители воды,
- умягчители воды с одновременной корректировкой рН.

УДК 661.183 (088.8)

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ УГЛЕГУМАТОВ С ПОЛИАКРИЛАМИДОМ

А.Н. Жакина, З.Г. Аккулова, А.К. Амирханова, А.Х. Жакина,
А.Ж.Ахметова

*ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной РК», г.
Караганды, Казахстан*

В последнее время большое внимание исследователей различных специальностей привлекают вопросы получения и изучения смесей полимеров [1-3]. Этот интерес связан с явлением самоорганизации полимеров и образованием регулярных наноструктур, обладающих улучшенными в сравнении с исходными полимерами характеристиками. Образование самоорганизованных структур обусловлено конкуренцией разных типов межмолекулярных взаимодействий, в первую очередь, дальнедействующих кулоновских сил и гидрофобных. Особенно активно такие исследования ведутся для смесей ионсодержащих синтетических и природных полимеров. Малоизученными в этом плане остаются гуминовые кислоты, относящиеся по современным представлениям к самоорганизующимся анионным полифункциональным полиэлектролитам. Полифункциональность и гидрофильно-гидрофобный баланс гуминовых кислот определяют способность их вступать в процессы ионного обмена, переноса электрона, комплексообразования и межмакромолекулярных взаимодействий с природными и синтетическими полимерами. Рядом экспериментальных исследований подтверждена эффективность применения гуминовых соединений как добавок в различные полимерные композиции, придающие им сорбционные и комплексообразующие, биоактивные свойства, более высокую клеящую и связующую способность, прочность, термостойкость, светостойкость и другие свойства, при этом, не снижая или даже повышая их основные характеристики.

Ранее нами были получены и исследованы полимерные комплексы гуминовых кислот с природными полимерами –

желатином и крахмалом [4-5], обладающие более высокими сорбционными характеристиками, чем исходные компоненты.

Цель настоящей работы - получение и исследование кислотных и сорбционных свойств по ионам металлов новых полимерных комплексов гуминовых кислот с полиакриламидом

Гуминовые кислоты получены из окисленных Шубаркольских длиннопламенных каменных углей (Казахстан). Образцы полиакриламида (ПАА) предоставлены Саратовским научно-исследовательским институтом полиакриламида и отличались значениями молекулярной массы, вязкости и степени гидролизованности.

Поликомплексы, содержащие от 10 до 90% гумата, получены смешением 0,5% водных растворов ПАА и гумата натрия в различных объемных соотношениях при pH 9 или 5-6 и комнатной температуре. В образовании поликомплексов участвуют протонодонорные и протонакцепторные группы гуминовых кислот, амидные и карбоксилатные группы гидролизованного ПАА. Полимерные комплексы устойчивы в водном растворе, расслоения не наблюдается. Высушенные образцы представляют темно-коричневые порошки, нерастворимые в воде.

Кислотные и сорбционные характеристики поликомплексов гумата с ПАА разной молекулярной массы и степени гидролизованности представлены в таблице и на рисунке.

Таблица. Влияние молекулярной массы и степени гидролизованности ПАА на кислотные свойства поликомплекса ПАА: ГNa состава 20:80, масс. %

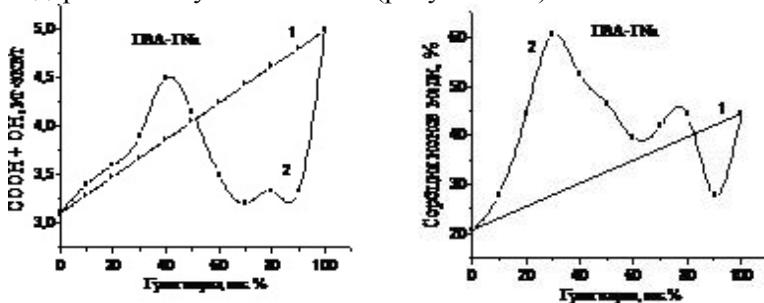
Обра- зец	Полиакриламид						ПАА:ГNa	
	[η], 20°C	MM ·10 ⁵	[COOH]		[COOH]*		COOH+OH*	
			Mг- экв/г	%	Mг- экв/г	%	Mг-экв/г	
							эксп	аддит
ПАА-1	4,0	3,1	0,7	5	1,9	13,5	2,76	4,54
ПАА-2	6,2	5,0	1,4	10	3,1	22,0	3,33	4,62
ПАА-3	9,7	12,0	2,8	20	4,6	32,7	1,68	4,81

* - определение кислотных групп в 0,1 н NaOH

Как видно из таблицы, с повышением молекулярной массы и степени гидролизованности ПАА кислотные свойства поликомплекса ПАА-ГNa снижаются в сравнении с аддитивными величинами, что обусловлено протеканием процесса структурообразования за счет протоноакцепторных взаимодействий между макромолекулами компонентов геля.

На рисунке представлены кривые зависимости содержания кислотных групп (а) и величины сорбции по ионам меди (б) поликомплекса от содержания гумата натрия в исходной смеси в сравнении с вычисленными аддитивными величинами. Как видно, при большем содержании гумата в смеси (50–90%) комплексование гумата с ПАА происходит, как полагается, со снижением кислотных групп в результате образования водородных связей между кислотными и амидными группами исходных компонентов. При содержании гумата в смеси менее 40 мас. % проявляется синергетический эффект по кислотным группам.

Подобная зависимость получена также для сорбционных свойств полученных поликомплексов по ионам меди. Как видно, зависимости кислотных групп (рисунок а) и сорбции (рисунок б) комплексов ПАА с гуматом в общих чертах совпадают. Синергетический эффект повышения сорбции по ионам меди получен для полимерного комплекса с 30-40%-ным содержанием гумата в смеси (рисунок «б»)



1 – аддитивная кривая, 2 – экспериментальная кривая

Рис. Зависимость суммы кислотных групп (а) и величины сорбции ионов меди (б) в поликомплексе ГNa –ПАА-2 от содержания гумата натрия в исходной смеси при исходной концентрации ионов меди 0,025 моль/л

Таким образом, для полученных полимерных комплексов гумата натрия с гидролизованным полиакриламидом впервые обнаружен синергетический эффект повышения кислотных и сорбционных свойств, более выраженный для 30-40 % концентрации гумата в исходной смеси.

Список литературы:

1. Кулезнев В.Н. О межмолекулярных взаимодействиях в растворах полимерных смесей / В.Н. Кулезнев, В. Wolf, Н.А. Пожарнова // Высокомолек. соед. – 2002. - Сер. Б. – Т. 44. - №3. - С. 512-515.

2. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Козлов В.А., Сулейменов И.Э. Самоорганизация органических и неорганических полимеров в воде / Е.А. Бектуров Л.А. Бимендина, В.А. Козлов, И.Э. Сулейменов. - Алматы: Гылым, 1999. - 216с

3. Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. Полимерные комплексы. Получение, свойства, применение /Л.А.Бимендина, М.Г.Яшкарова, С.Е. Кудайбергенов, Е.А. Бектуров – Семипалатинск: СГУ им. Шакарима, 2003. – 285 с.

4. Амирханова А.К. Крахмал-гуматные полимерные комплексы /А.К. Амирханова, З.Г. Аккулова, Д.А. Валитов // Известия НТО «Кахак». - 2010. - № 3 (28). – С.15-19.

5. Жакина А.Х. Интерполимерные сорбенты / А.Х. Жакина //Вестник КарГУ, сер. хим. -2010. - № 2. – С. 129-134.

УДК 544.725.2

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ХЛОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С.В.Шишкина, А.В.Дюков

Вятский государственный университет, г. Киров

В настоящее время на многих предприятиях химической промышленности актуальной проблемой является сокращение объема жидких отходов, содержащих загрязняющие вещества (ЗВ), в особенности соединения тяжелых металлов: меди, хрома,

никеля, цинка, ртути и других. Для каждого предприятия устанавливается определенный норматив предельно допустимого сброса (ПДС), соблюдение которого гарантирует не превышение значения предельно допустимой концентрации (ПДК) ЗВ в контрольном створе с учетом разбавления при поступлении в водоем. В случае, если существующая на предприятии система очистки не позволяет обеспечить уровень сбросов в пределах ПДС, органы местного самоуправления могут утвердить временно согласованный сброс (ВСС) при условии, что в течение срока действия ВСС предприятие разработает и осуществит мероприятия, направленные на достижение ПДС. В таблице 1 приведены нормативы платы за сброс 1 т некоторых вредных веществ [1].

Таблица 1

Нормативы платы за сбросы ЗВ в водные объекты

№ п/п	Наименование ЗВ	ПДК, мг/л	Нормативы платы за сброс 1 т ЗВ, руб.	
			в пределах ПДС	в пределах ВСС
1	Медь	1,0	275 481	1 377 405
2	Никель	0,02	27 548	137 740
3	Ртуть	0,0005	27 548 091	137 740 455
4	Цинк	0,1	27 548	137 740

Из таблицы 1 видно, что в пределах ПДС наиболее жесткие требования предъявляются к сбросу ртути (плата за сброс на два порядка выше, чем для других ЗВ), при этом за превышение ПДС взимается плата в пятикратном размере. Поэтому сокращение объемов сбросов ЗВ становится первоочередной задачей, позволяющей минимизировать экологические платежи.

В производстве хлора и едкого натра методом электролиза с ртутным катодом образуются сточные воды с содержанием ртути(II) до 50 мг/л и хлорида натрия – до 5 г/л. Источниками образования сточных вод являются отделение электролиза - 80% от общей массы стоков, сточные воды прачечной - 10%, остальные отделения – 10%.

Наиболее распространенным методом очистки сточных вод является реагентная обработка гидросульфидом натрия в щелочной среде до содержания ртути(II) не более 0,05 мг/л с последующим отделением нерастворимой фазы и доочисткой фильтрата на ионообменной смоле до 0,003 мг/л. Однако, несмотря на сравнительно высокую степень очистки, повторно использовать очищенную воду в производстве, например, для мытья полов в зале электролиза, невозможно, в основном, из-за высокого содержания хлорида натрия (до 5 г/л) и возможности его накопления в цикле, что отрицательно влияет на безопасность производства (увеличение электропроводности полов). Поэтому нашей целью являлась разработка метода очистки, позволяющего уменьшить объем ртутных стоков за счет получения из них очищенной воды, пригодной для повторного использования.

Известно [3], что для обессоливания природных вод и технологических растворов широкое распространение получили мембранные методы очистки, в частности, электродиализ. Процесс электродиализа растворов хлорида натрия в настоящее время детально изучен [3]. Однако данные о поведении ионообменных мембран и процессе электродиализа растворов хлорида натрия, содержащих ионы ртути(II), в литературе отсутствуют.

Ранее нами [4] было показано, что ионообменные мембраны отечественного производства МА-40 и МА-41 обладают высокой склонностью к сорбции ионов ртути(II) из растворов ее хлоридов, в то время как мембрана МК-40 в этом отношении инертна. В таблице 2 приведены экспериментальные данные по электродиализу растворов хлорида натрия с концентрацией 5 г/л, содержащих 50, 0,05 и 0,003 мг/л хлорида ртути соответственно.

Таблица 2

Результаты электродиализа раствора хлорида натрия, содержащего ионы ртути(II), при плотности тока 1,1 мА/см²

№ п/п	Исходный раствор		Очищенный раствор		Концентрат		Степень очистки, %	
	C _{Hg(II)} , мг/л	C _{NaCl} , мг/л	C _{Hg(II)} , мг/л	C _{NaCl} , мг/л	C _{Hg(II)} , мг/л	C _{NaCl} , мг/л	Hg(II)	NaCl
1	50	5000	3,5	210	190	1950 0	93	95, 8
2	0,05	5000	0,005	160	0,19	1890 0	90	96, 8
3	0,003	5000	0,001	175	0,009	1910 0	67	96, 5

Из таблицы 2 видно, что степень очистки модельных растворов электродиализом составляет от 67 до 93%, в то время как степень очистки от ртути ионным обменом близка к 95%. Напротив, степень очистки от хлорида натрия в случае электродиализа составляет более 95% и практически не зависит от содержания ртути.

С учетом полученных данных предлагается изменение технологии очистки ртутьсодержащих сточных вод (рисунок 1, сплошные линии - существующая схема, пунктир – предлагаемая).

Предлагаемая схема комплексной очистки сточных вод, включающая в себя реагентную обработку (в качестве предварительной очистки), ионный обмен (в качестве доочистки) и промежуточную стадию электродиализа (для получения обессоленной воды) может служить одним из мероприятий, направленных на снижение объема сбрасываемых сточных вод и достижение ПДС, и позволит практически вдвое сократить сброс ртути в сточные воды.

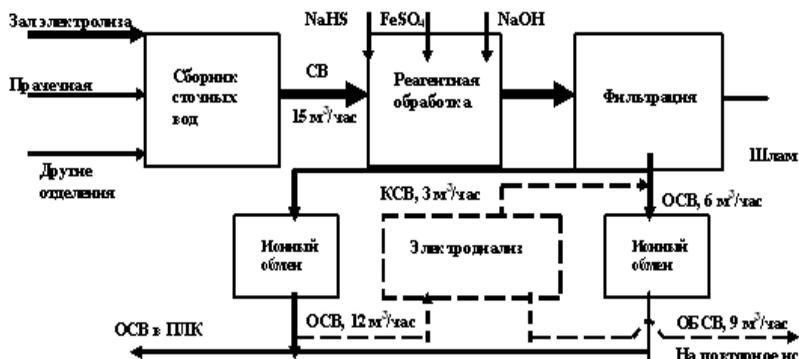


Рисунок 1 – Блок-схема очистки сточных вод от ртути СВ – сточная вода, ОСВ – очищенная СВ, ОБСВ – обессоленная СВ, КСВ – концентрат СВ

Список литературы:

1. Постановление правительства РФ от 12.06.03 №344
2. Гребенюк В.Д., Пономарев М.И. Электромембранное разделение смесей. – Киев.: «Наук. Думка», 1992 г. 184 с.
3. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. - М.: «Наука», 1996 г. 388 с.
4. Дюков А.В., Шишкина С.В. Материалы Российской конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». – Туапсе 2006 г. С.72

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДА КАДМИЯ(II) ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Г.Р.Манакова, С.В.Пестриков

*Уфимский государственный авиационный технический
университет, г.Уфа*

Соединения кадмия обладают сильным токсическим действием на живые объекты окружающей среды. Этим и обусловлены установленные для кадмия(II) очень низкие

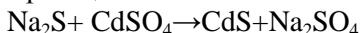
значения ПДК – для водоемов санитарно-гигиенического назначения 0,001 мг/л, рыбохозяйственных-0,005 мг/л.

Для очистки сточных вод от ионов кадмия(II) широко используется реагентный метод, основанный на переводе растворимых соединений кадмия в малорастворимый гидроксид с произведением растворимости $10^{-13,66}$.

Однако литературные данные свидетельствуют о большей целесообразности применения сульфидного метода (произведение растворимости сульфида кадмия равно 10^{-29}). Перевод в сульфид может быть, например, осуществлен с помощью сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), где процесс очистки идет между ионами растворенных металлов и микробной биомассой, продуцирующей в процессе жизнедеятельности различные органические и неорганические вещества. Удаление ионов металлов происходит в результате перевода их биогенным сероводородом в малорастворимые сульфиды, а также за счет адсорбции на поверхности бактериальных клеток.

Целью данной работы является установление состава солей кадмия при прямом методе (добавлении сульфида натрия к раствору сульфида натрия). Концентрация титруемых растворов находилась на уровне 0,1 моль/л и для сульфата кадмия, и для едкого натра, что моделирует условия осаждения сульфида кадмия из сточных вод. Титрование проводилось на рН-метре-милливольтметре марки рН-150 МА со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

При прямом методе титрования рН-метрические кривые имеют один скачок рН (рис.1) при отношении $\text{Na}_2\text{S}/\text{CdSO}_4=1,07$ (рН=9), что соответствует протеканию следующей стехиометрической реакции



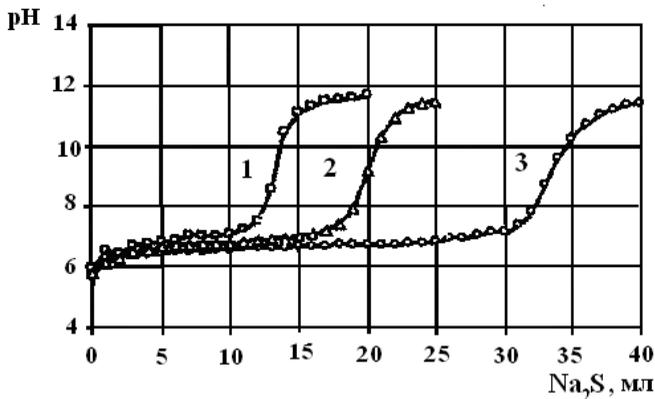


Рис. 1 Изменение pH при добавлении 0,16 N раствора сульфита натрия к 20 мл раствора сульфата кадмия. Концентрация CdSO_4 , моль/л: 1 – $2 \cdot 10^{-1}$; 2 – $3 \cdot 10^{-2}$; 3 – $5 \cdot 10^{-2}$.

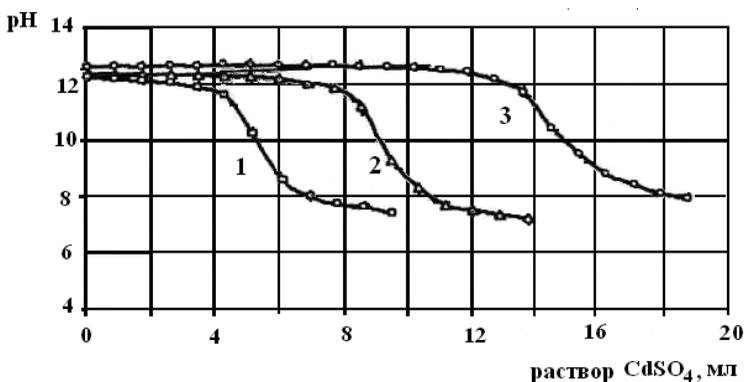


Рис 2.Изменение pH при добавлении раствора сульфата кадмия (концентрация 0,1 моль/л) к 50 мл раствора едкого натра. Концентрация NaOH , моль/л: 1- $2 \cdot 10^{-2}$; 2- $3 \cdot 10^{-2}$; 3- $5 \cdot 10^{-2}$.

Аналогичные результаты получены при обратном методе осаждения (рис.2). При обратном титровании (рис.2) скачок pH отвечает отношению $\text{Na}_2\text{S} / \text{CdSO}_4 = 1,5$ ($\text{pH} = 10$), что свидетельствует об образовании сульфида кадмия (II).

Таким образом, при сульфидном способе очистки сточных вод от ионов кадмия образующийся осадок по составу близок к CdS .

УДК 544.723:661.183.2

**АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ
ТЕРМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННЫМИ АКТИВНЫМИ
УГЛЯМИ**

О.В. Беляева, Н.С. Голубева, Н.В. Гора
*Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г. Кемерово*

Поверхностные воды Кузбасса испытывают большую антропогенную нагрузку, подвергаясь загрязнению сточными водами предприятий горнодобывающей, топливно-энергетической, металлургической, коксохимической, химической, деревообрабатывающей промышленности, агропромышленного комплекса и коммунального хозяйства. Наиболее характерными загрязнителями рек Кемеровской области являются нефтепродукты, фенолы, соединения азота, легкоокисляемые органические соединения, соединения железа. Присутствие фенолов в поверхностных и подземных водах является следствием вымывания из угольных пластов, а также сброса стоков промышленных предприятий. Пиридин присутствует в стоках коксохимических, металлургических, фармацевтических производств. Анилин является одним из компонентов сточных вод предприятий органического синтеза, в частности анилинокрасочного, производства диафена и т.д.

Для очистки малоконцентрированных растворов широко используются адсорбционные методы, при этом в качестве сорбентов при извлечении органических неэлектролитов выбирают различные углеродные материалы.

При использовании пористых адсорбентов рекомендуется предварительно прогреть их для удаления поглощённых при хранении газообразных веществ и паров воды. Температура нагрева углеродных материалов варьируется от 105 до 300°C. Однако, прогрев на воздухе может приводить как к хемосорбции кислорода на поверхности углерода, так и к деструкции активного угля (АУ). Поскольку адсорбционные свойства АУ зависят не только от пористых характеристик, но и от состояния поверхности (в основном от наличия кислородсодержащих

групп (КФГ)), необходимо учитывать изменения, происходящие при термообработке адсорбентов.

Целью данной работы являлось изучение влияния термической обработки АУ на адсорбцию из водных растворов анилина, пиридина и фенола.

Объектом исследования был выбран АУ марки АГ-ОВ-1 (НПО "Сорбент" г. Пермь), который предварительно отмывался дистиллированной водой от пылевых фракций и высушивался до воздушно-сухого состояния (образец *I*). Затем одна часть подготовленного таким образом АУ подвергалась прогреву в термостатируемом шкафу с принудительной вентиляцией при $120 \pm 1.0^\circ\text{C}$ в течение 8ч (образец *II*), а другая – при $250 \pm 1.0^\circ\text{C}$ в течение 5ч (образец *III*).

Адсорбция органических веществ изучалась в статических условиях на модельных растворах при соотношении навеска адсорбента : объём исследуемого раствора, равном 1 : 100, с концентрацией компонентов 0.05 – 2.0 г·дм⁻³. Определение равновесной концентрации веществ проводилось по собственному поглощению растворов в УФ-области методом абсолютной калибровки.

Согласно результатам предварительного исследования пористых характеристик и состояния поверхности АУ, при термической обработке заметно меняется содержание "неактивных" КФГ : при температуре 120°C происходит, в основном, дегидратация поверхностных групп с образованием простой эфирной связи, тогда как при 250°C преобладает процесс окисления углеродной поверхности с образованием хиноидных групп. Наблюдается также изменение функционального группового состава "активных" (определяемых титрованием) КФГ. Прогрев при 120°C приводит к резкому снижению концентрации фенольных групп. Обработка при 250°C повышает содержание фенольных групп по сравнению как с образцом *II*, так и с исходным АУ, доля лактонных (слабокислотных) групп снижается. Содержание карбоксильных групп с изменением температуры окисления монотонно возрастает. Пористые характеристики образцов АУ меняются незначительно.

Изучение адсорбции органических веществ различной природы из водных растворов позволило отметить влияние не только состояния поверхности адсорбента, но и структуры адсорбтива (рис.). Максимальная избыточная адсорбция Гиббса (G_o) фенола одинакова для всех образцов АУ. Адсорбционная способность образца **II** по отношению к анилину ниже, чем промышленного адсорбента. Прогрев при 250°C повышает адсорбцию анилина по сравнению как с исходным адсорбентом, так и его модифицированным при 120°C образцом. Адсорбция пиридина резко повышается (по сравнению с исходным активным углем) для всех модифицированных сорбентов.

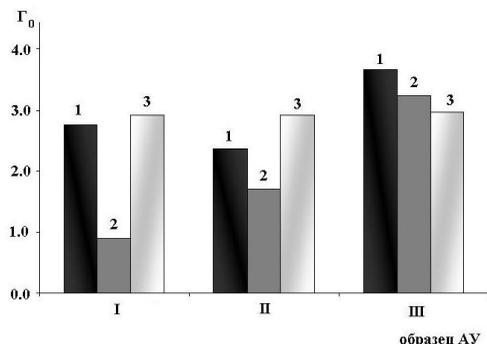


Рис. Максимальная избыточная адсорбция Гиббса G_o (ммоль·г⁻¹) анилина (1), пиридина (2) и фенола (3) активным углем марки АГ-ОВ-1: **I**- исходным; **II**- прогретым при 120°C; **III**- прогретым при 250°C.

Подобное различие в адсорбционном поведении исследуемых веществ, связано, вероятно, с особенностями их взаимодействия с углеродной поверхностью. Для фенола и анилина характерна, в основном, адсорбция за счёт дисперсионного (неспецифического) взаимодействия. Специфическая адсорбция фенола происходит за счёт образования комплексов с переносом заряда между π -электронной системой бензольного кольца и карбонильной группой поверхности угля. Вероятно, рост адсорбции фенола за счёт увеличения доли карбонильных/хиноидных групп компенсируется снижением за счёт уменьшения суммарного объёма пор адсорбента.

Для анилина, помимо комплексов с переносом заряда, возможно образование водородной связи между неподелённой парой азота аминогруппы и карбоксильной/фенольной группами активного угля. Изменение содержания последней в процессе прогрева, возможно, и приводит к вариациям адсорбции анилина модифицированными образцами АУ.

Для пиридина при адсорбции из водных растворов характерно преимущественно специфическое взаимодействие неподелённой пары азота ароматического кольца с КФГ кислотного типа. Доля молекул, адсорбированных за счёт дисперсионного взаимодействия, низка. Увеличение специфических адсорбционных центров на поверхности адсорбента приводит к перераспределению соотношения пиридин – растворитель (вода) на поверхности активного угля в сторону увеличения доли органического вещества.

УДК 628.543

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД ПУТЕМ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ

Л.В. Куртукова, В.В. Сомин, С.А. Бетц

*Алтайский государственный технический университет им.
И.И.Ползунова, г. Барнаул*

Вода в качестве основного или вспомогательного сырья используется в большинстве технологических процессов. Основные возникающие при этом проблемы связаны с тем, что исходная вода не соответствует необходимым требованиям и поэтому нуждается в дополнительной очистке или корректировке ее состава. При этом схема водоподготовки в каждом конкретном случае должна создаваться с учетом местных условий.

Обеспечение промышленности и населения Алтайского края качественной водой в настоящее время является одной из наиболее острых проблем. Водные ресурсы неравномерно распределены по его территории, а их интенсивное

использование и загрязнение ведет к проблемам водообеспечения. Для Алтайского края, исходя из его географического положения, гидрогеологических условий целесообразно рассматривать в качестве потенциальных источников водоснабжения для городов преимущественно поверхностные воды, для сельских населенных пунктов – подземные. На территории края имеются значительные запасы подземных вод, однако в ряде районов они характеризуются повышенным содержанием сульфатов, хлоридов и солей жесткости. По данным краевого управления по здравоохранению, среди жителей этих районов регистрируется повышенная заболеваемость мочекаменной болезнью.

Решением проблемы обеспечения промышленности и населения качественной водой является переход на экологически эффективные технологии. В частности, для устранения природной жесткости воды необходимо использовать методы, основанные на современных достижениях науки. Поэтому создание новых материалов для умягчения природных вод является актуальной задачей.

Целью нашей работы являлось получение новых доступных и эффективных сорбентов для удаления ионов жесткости. В качестве основы для получения таких материалов нами использовались минеральные базальтовые волокна и бентонитовые глины, отличающиеся невысокой стоимостью и доступностью.

Исследования проводились на бентонитовой глине Милосского месторождения. Данный бентонит характеризуется высоким содержанием монтмориллонита – более 80 %. Глину предварительно подвергали содовой активации с целью повышения обменной емкости. Затем высушенный и измельченный бентонит смешивали с выщелоченным базальтовым волокном в соотношении 1:3. Затем полученный сорбент обрабатывали термически. Необходимость нанесения бентонитовой глины на волокно обусловлена ее высоким гидравлическим сопротивлением при фильтровании воды через загрузку.

На рисунке 1 приведены зависимости обменной емкости исследованных материалов от равновесной концентрации в растворе.

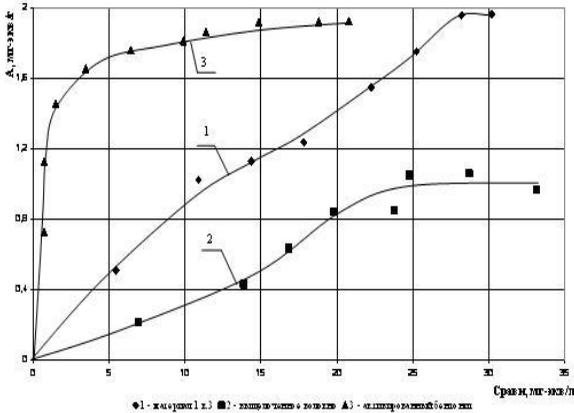


Рис. 1 – Зависимость статической обменной емкости материалов от равновесной концентрации ионов жесткости

Как видно из представленного рисунка, выщелоченное базальтовое волокно показало наименьшую сорбционную емкость по соединениям жесткости, а материал с бентонитом на его основе имеет обменную емкость, сопоставимую с чистым бентонитом (около 1,9 мг-экв/г).

Другим направлением создания материалов являлось закрепление бентонита в устойчивые агломераты с помощью связующего, в качестве которого использовался парафин. Последний в виде стружки смешивали с измельченным бентонитом и нагревали на водяной бане с последующим формованием. Изучение сорбционных свойств данного материала показало, что его максимальная обменная емкость составляет порядка 2,2 мг-экв/г, что сопоставимо с сорбционными свойствами широко используемой ионообменной смолы «Леватит» в аналогичных условиях. Кривые сорбции представлены на рисунке 2.

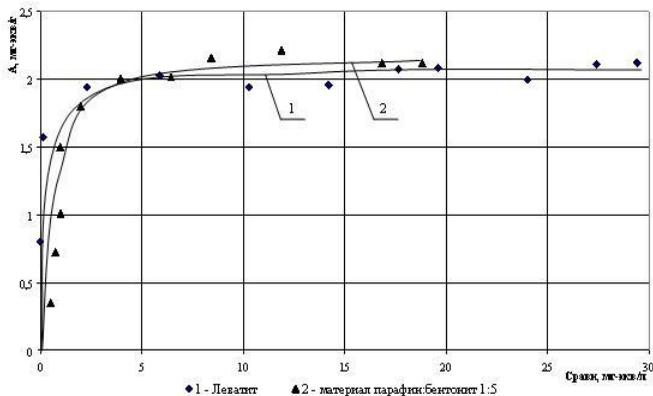


Рис. 2 – Изотермы сорбции ионов жесткости на различных материалах

Таким образом, проведенные исследования показали, что материалы на основе бентонитовой глины с различными способами ее закрепления могут эффективно использоваться для умягчения природных вод.

УДК 628.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ И ДЕМАНГАЦИИ ВОД ПОДЗЕМНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Ю. Л. Сколубович, А. Е. Фролов

Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), г. Новосибирск

Воды подземных источников довольно часто характеризуются повышенным содержанием железа и марганца, что делает их непригодными для использования в целях хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Для осуществления процессов обезжелезивания и демангации воды требуется повысить значение pH или увеличить окислительно-восстановительный потенциал. В большинстве случаев, для вод подземных источников это можно сделать с помощью процесса аэрации, которая сопровождается

отдувкой избыточной углекислоты и одновременным повышением водородного показателя. Это приводит к образованию практически нерастворимых соединений железа и марганца, которые выпадают в осадок в виде хлопьев, и могут быть извлечены из воды с помощью процесса фильтрования.

Для интенсификации процессов обезжелезивания и деманганации в НГАСУ (Сибстрин) был разработан дегазатор-аэратор эжекционного типа (патент РФ №2255789).

Интенсификация происходит за счет более качественной диспергации воды, обеспечиваемой данным дегазатором-аэратором, что повышает эффект изъятия железа и марганца за счет более полного насыщения кислородом воздуха, удаления диоксида углерода и окислению соединений железа и марганца.

Исследования данной конструкции проводились на базе НФС-2 г. Северска Томской области. Предварительные экспериментальные исследования дегазатора-аэратора новой конструкции в комплексе с дегазационной колонной, загруженной кольцами Рашига, подтвердили возможность повышения эффективности удаления газов при использовании данного устройства.

Кроме этого, конструкция данного аэратора учитывает особенности протекания процесса, что делает его удобным в эксплуатации. Так, вследствие удаления из воды углекислоты в процессе дегазации, возможно образование карбонатных и железистых отложений, которые со временем могут привести к зарастанию отверстия водяного сопла, к росту потерь напора и нарушению нормальной работы аэратора-дегазатора. Для предотвращения этого, предусмотрена система прочистки в виде специального шомпола, и, помимо этого, смесительный корпус может выполняться в съемном варианте для возможности полной разборки устройства.

Таким образом, представленная конструкция аэратора-дегазатора, обеспечивает значительную интенсификацию процесса обезжелезивания, а его некоторые конструктивные особенности делают его удобным в эксплуатации.

УДК:541.183.1:579.253.2

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ

Ю.В. Соловьева*, О.С. Гладкова**, Ж.В. Рагузина***
*Кемеровский технологический институт пищевой промышленности**, *Учреждение Российской академии наук Институт угля и углехимии СО РАН ***, *Кемеровский профессионально-технический колледж***, г.Кемерово*

Активные угли благодаря своей универсальности занимают ведущее место среди адсорбентов. Для увеличения адсорбционной активности применяют различные методы модифицирования [1].

Целью настоящей работы является исследование возможности использования модифицированного угля марки Д (Кузнецкий угольный бассейн, ш. Грамотеинская) для извлечения ионов меди.

Исходный уголь марки Д (Кузнецкий угольный бассейн, ш. Грамотеинская) подвергали процессу карбонизации и дальнейшей активации, при этом получили образцы УС. Полученные образцы модифицировали: образец УС обработали стоком производства капролактама, затем нагрели с целью получения полимерной структуры на поверхности угля [2]. В качестве сравнения все этапы модифицирования были проведены на промышленном активном угле марки АГ-ОВ-1.

Адсорбция ионов меди в статических условиях проводилась на модельном растворе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с концентрациями в интервале 10-200 ммоль/дм³. По результатам исследования были построены изотермы адсорбции (рис.1)

Анализ изотерм адсорбции позволяет сделать заключение о том, что по сравнению с исходным активным углем модифицированные образцы показали значительный рост адсорбционной активности по отношению к ионам меди.

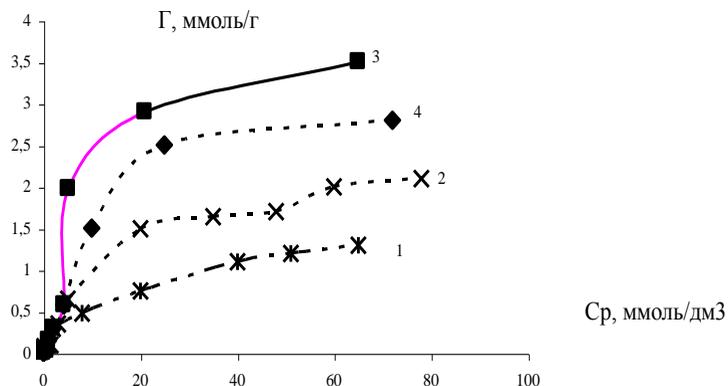


Рис.1 Изотермы адсорбции ионов меди из водных растворов активными углями УС (1), АГ-ОВ-1 (2), АГ-ОВ-1кл (3), УСкл (4),

Проведенные исследования позволяют сделать заключение о возможности использования модифицированного природного угля с целью извлечения ионов свинца.

Список литературы:

1. Юстратов В.П., Соловьева Ю.В. Разработка адсорбционной технологии очистки сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов. //Вестник КУЗГТУ №1. 2006. С.114-116.
2. В.П. Юстратов, Т.А. Краснова, Ю.В. Соловьева. Утилизация твердого отхода производства капролактама. // Химия в интересах устойчивого развития №16. 2008. С.577-580.

УДК57.083.336:678.745.842

**ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ
ФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА ДЛЯ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОЧНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Ю.В.Устинова, Т.В.Шевченко, А.Ю.Темирев
*Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г.Кемерово*

Экологическая обстановка, сложившаяся в последнее время практически повсеместно, требует решения целого ряда актуальных задач. В первую очередь - это решение проблемы утилизации отходов биогенного происхождения, которые оказывают на окружающую среду разностороннее отрицательное воздействие. По оценкам ученых, объем биологических отходов в общей массе производимой продукции в мире составляет от 10 до 30%. Особую группу в их составе занимают отходы предприятий перерабатывающей и пищевой промышленности: молокоперерабатывающих производств, утилизация которых целесообразна с экологической точки зрения [1].

Проблемы охраны окружающей среды и комплексной переработки отходов пищевых предприятий являются весьма значимыми для всей России. Уровень развития технологий и техническая оснащенность предприятий позволяет перерабатывать вторично не более 20% от объема отходов, пригодных для дальнейшего использования вторичного сырья. Такая ситуация характерна не только для России, но и для большинства зарубежных государств. Так, в молокоперерабатывающей отрасли при получении сыра, творога или казеина образуется молочная сыворотка, выход которой составляет примерно 90% всего молока, используемого для получения этих продуктов. По данным Международной Молочной Федерации, в мире в настоящее время до 50% молочной сыворотки сливается в канализацию. Долгое время сброс сыворотки с производственными водами считался одним из относительно безопасных вариантов её утилизации и широко

применялся молокозаводами. Но исследования показали, что такой способ решения проблемы имеет много отрицательных последствий для окружающей среды [1].

Молочная сыворотка содержит большое количество животного белка и углеводов, которые при попадании в окружающую среду разрушаются и создают стойкое органическое загрязнение территории. При сливе в почву молочной сыворотки (или воды с её содержанием) происходит угнетение развития растений, а при длительном поступлении загрязнителя, почва становилась практически бесплодной. Высокая кислотность молочной сыворотки (рН 4,9) приводит к закислению почвы и гибели её нормальной микрофлоры. Попадая в воду или почву, органические вещества сыворотки подвергаются окислению, в результате чего образуется большое число ядовитых соединений. Установлено, что для полного окисления одного литра молочной сыворотки требуется до 50 литров кислорода, поэтому при её попадании в водоемы происходит сильное обеднение воды кислородом, возникает его недостаток, что ведет к гибели флоры и фауны этого водоема.

Молочная сыворотка считается ценным вторичным сырьем, в котором содержатся практически все биологически активные вещества, присутствующие в самом молоке. После отделения от основного продукта в сыворотке определяется 15...25% белков, до 95% лактозы, а также практически все микроэлементы и большая часть витаминов, содержащихся в молоке. Данные факты подтверждают актуальность решения проблемы переработки отходов предприятий пищевой промышленности, и в частности молочной сыворотки. Объемы производства молока и молочных продуктов будут постоянно расти, несмотря на низкие темпы развития сельского хозяйства в нашей стране [1].

Применив специально полученные технические вспомогательные вещества – флокулянты, химически модифицированные пропиленгликолем, глицином под действием микроволнового (МВО) и ультразвукового (УЗ) облучения, мы разработали способы выделения из молочной сыворотки наиболее ценных компонентов – жиров, белков, частично углеводов. Актуальность выбранной темы

подтверждается недостаточной степенью изучения особенностей флокуляции в пищевых системах, на основе которой при малом расходе полиэлектролита возможна дестабилизация коллоидных растворов сыворотки с выделением ценных пищевых компонентов.

На основании проведенных исследований предложен механизм модификации полиакриламида выбранными модификаторами и продуктами деструкции, образующимися при воздействии УЗ и МВО на исходные молекулы ПАА, основанный на образовании водородных связей с одновременным структурированием макромолекул [2].

Преимуществом выбранных нами способов является механизм выделения сывороточных белков и жиров из творожной сыворотки, а также установлен факт дополнительного выделения лактозы в процессе флокуляции, объясняющийся взаимодействием альдегидной формы лактозы с аминогруппами модифицированного полиэлектролита.

Список литературы:

1. Шевченко, Т.В. Структурно-механические свойства полиэлектролитов на основе полиакриламида / Т.В. Шевченко, **А.Ю. Темирев**, Е.В. Ульрих, А.М. Пирогов, А.В. Шилов // Химическая промышленность сегодня. – 2008.- №2. – С.12-15.

2. Шевченко, Т.В. Влияние волнового облучения на процесс модификации и физико-химические свойства модифицированных флокулянтов /Т.В. Шевченко, **А.Ю. Темирев**, Е.В. Ульрих, Л.А. Сенчурова, Е.В. Кучкина // Химическая промышленность сегодня. – 2008.- №5. – С.11-15.

УДК:628.16:66.01

**РЕСУРСОСБЕРАГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА
ДИМЕТИЛФОРМАМИДА**

Н.В. Соловьёв, Т.А. Краснова

*Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г. Кемерово*

Диметилфлорамид (ДМФА) широко используется на предприятиях органического синтеза как растворитель, например при формовании полиакрилонитрильного волокна (нитрона, орлона), при выделении ацетиленов из газовых смесей, для растворения красителей при крашении кожи, бумаги, древесины, вискозного волокна и др. Данные производства и производства ДМФА сопровождаются образованием стоков, содержащих диметилфлорамид. Токсичность диметилфлорамида обуславливает необходимость извлечения его из сточных вод.

Целью настоящей работы: разработать технологию и аппаратное оформление непрерывного процесса адсорбционной очистки сточных вод от диметилфлорамида.

Для создания адсорбционной технологии были проведены исследования статики, кинетики и динамики адсорбции. При этом были рассчитаны параметры адсорбции, определена лимитирующая стадия массопереноса и ее коэффициент, необходимые для инженерного расчета. В данной работе представлены результаты оптимизации адсорбционного фильтра и адсорбционная технология извлечения диметилфлорамида активным углем марки АГ-ОВ-1. Методом математического моделирования на основе теоретических зависимостей, описывающих массоперенос, произведена оптимизация параметров адсорбционной колонны, заполненной сорбентом АГ-ОВ-1, и режима процесса непрерывной очистки. В основу теоретического расчета положено фундаментальное уравнение внешнеламинарной динамики адсорбции в случае линейной изотермы, с использованием адсорбционных констант уравнения Дубинина-Радускевича и экспериментальных

данных по кинетике сорбции диметилформаида из технологического стока на углеродных сорбентах.

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\frac{a_0}{w \cdot C_0}} \cdot \sqrt{H} - b \sqrt{\frac{a_0}{\beta_n \cdot C_0}}$$

где τ - время работы слоя длиной H до появления проскоковой концентрации сорбируемого вещества C ; C_0 - начальная концентрация вещества в потоке, ммоль/дм³; a_0 - содержание вещества в неподвижной фазе, равновесное с C_0 , ммоль/кг; w - средняя скорость потока, м/ч; β_n - коэффициент внешнего массопереноса с учетом разности концентраций [2].

В результате расчета получили динамические характеристики процесса адсорбции: динамическая емкость; скорость перемещения рабочей зоны; продолжительность работы неподвижного слоя; длина рабочего слоя; количество воды, очищенной до проскока.

Для решения вопроса охраны окружающей среды, ресурсосбережения и ликвидации экономических санкций (штрафов) предприятию за нарушение природоохранного законодательства предлагается в существующую технологическую схему очистки сточных вод в качестве заключительной стадии включить адсорбционную очистку.

Для повышения степени использования адсорбционной емкости активного угля целесообразно применять вместо отдельных параллельно включенных колонн - цепи трех последовательно соединенных адсорберов. В этом случае вода последовательно проходит две колонны и на замену адсорбента отключается только первая по движению воды колонна, содержащая полностью насыщенный до равновесия активный уголь. Минимальное число адсорбционных колонн в блоке – 3 из которых 2 включенные последовательно работают в режиме адсорбции растворенных веществ из потока и одна всегда находится в режиме замены адсорбента. На рис. 5 показана пооперационная схема работы такой установки.

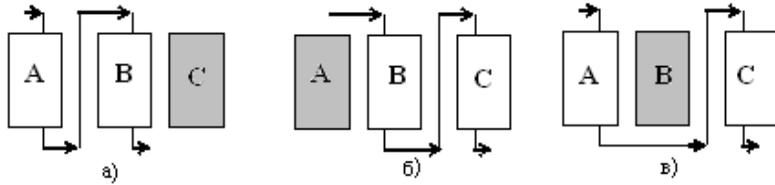


Рис. 1. Пооперационная схема работы адсорбционной установки из трех аппаратов

Из отстойников вода поступает в адсорберы. На первой стадии адсорбционная очистка воды производится в последовательно соединенных аппаратах А и В, а замена отработанного активного угля – в аппарате С (рис.1а.). К моменту появления проскоковой концентрации загрязнения за слоем аппарата В полностью насыщенным оказывается активный уголь адсорбера А, который и выключается на замену адсорбента. Взамен аппарата А к адсорберу В подключается последовательно адсорбер С, и работа установки продолжается до появления в фильтрате проскока, фиксируемого за аппаратом С (рис.1б). Тогда адсорбер В выходит на замену адсорбента, а вместо него к адсорберу С подключают аппарат а с новым активным углем (рис.1в).

Вода, прошедшая адсорбционную очистку, содержащая диметилформамид до концентрации 10^{-3} моль/дм³ возвращается в технологическую схему, а отработанный адсорбент поступает на утилизацию.

Разработанная технология адсорбционной очистки сточных вод производства диметилформамида с использованием активного угля АГ-ОВ-1 может быть реализована на основе серийно выпускаемого отечественного оборудования.

Разработанная технология позволяет обеспечить ресурсосбережение и создать экологически безопасные производства за счет возвращения воды в технологический процесс.

Список литературы:

1. Когановский А.М. Адсорбционная технология очистки вод. - Киев: Техника,1981. - 175с

УДК 628.1

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ.

И.С. Ли

ООО «Локальные инженерные системы», г. Томск.

Большинство существующих станций водоочистки (ВОС) и водоотведения сточных вод (КОС) построено с использованием старых, скажем, классических технологий. В первую очередь это касается КОС, где технологиям лет по 50 и более.

В связи с принятием федеральной программы «Чистая вода» и выделением весьма приличных сумм на финансирование этой программы остро встает вопрос о выборе технологий, которые будут закладываться в станции. Использовать ли старые, апробированные, или искать новые, более перспективные, отвечающие требованиям сегодняшнего времени?

Для очистки подземных вод от железа, марганца и различных сопутствующих газов нами разработана новая водоочистная станция КАВИТОН. Общая технологическая схема выглядит следующим образом:

В основу технологической схемы положен метод безреагентной обработки воды в модуле интенсивной аэрации и дегазации с последующей фильтрацией на фильтрах первой и второй ступеней (см. структурную схему водоочистной станции). Обработка воды в модуле интенсивной аэрации и



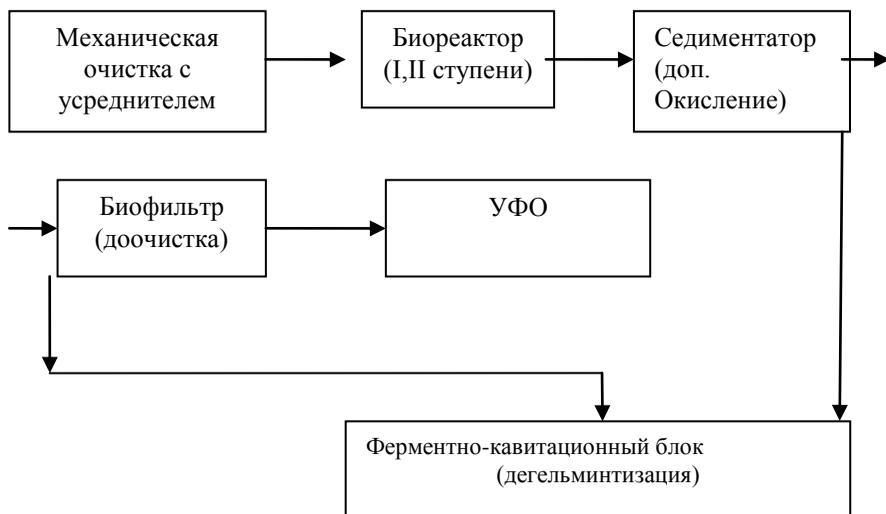
дегазации происходит в результате использования процессов дросселирования, кавитации, турбулентной диффузии, вакуумирования, что позволяет многократно увеличить скорость дегазации и аэрации в модуле по сравнению с традиционными способами. Удаление отработанных агрессивных газов (сероводород, углекислый газ) производится вытяжным вентилятором.

Очищенная вода накапливается в РЧВ и подается потребителю. Одновременно вода поступает на промывную насосную станцию, которая используется для промывки фильтров. Периодически фильтры должны очищаться противотоком воды. Для промывки фильтров используются промывные насосы с применением воздуха высокого давления. Промывные и дренажные воды сбрасываются в канализацию или в специальные накопительные емкости.

Все оборудование, имеющее контакт с водой, изготавливается из нержавеющей стали производства Финляндии. Запорная арматура производства Германии и Дании. ВОС имеет два уровня автоматизации. Первый включает автоматизацию модуля КАВИТОН и каждого фильтра по отдельности. Второй уровень включает управление процессом работы всей станции, сбор технологической информации (время наработки, общий расход, давление и т.д.). Собранная информация отображается на центральном компьютере, может передаваться дистанционно, включая СМС-сообщения. Станция может работать и в ручном режиме.

Для работы ВОС требуется только электричество, никаких реагентов. Расход электричества – максимум 200 Вт/м³. Персонал – один оператор плюс его дублер. Раз в два-три года замена загрузочного материала фильтров. Поскольку станции строятся по модульному принципу, то возможно строить ВОС любой производительности – от одного м³/час до тысяч.

Для очистки сточных вод мы используем кавитацию. Общая технологическая схема выглядит следующим образом:



Сточные воды подаются в усреднитель, где проходит механическая очистка. Из усреднителя последовательно в биореакторы (могут быть две ступени), затем в седиментатор с биологически-активными элементами, где происходит отделение активного ила от очищаемых стоков, а также более глубокое окисление за счет закрепленной загрузки.

Осветленная вода из седиментатора подается в блок доочистки, где используется как активный ил, так и биологическая пленка, закрепленная на объемной загрузке. Задержанный активный ил из седиментатора и блока доочистки возвращается в биореактор, при этом обеспечивается не только возврат ила в технологический процесс, но и активная аэрация очищаемого стока.

Избыточный активный ил из сооружений выпускается в емкость ферментно-кавитационного реактора, где подвергается действию кавитации и вырабатываются ферменты, здесь также идет процесс активного окисления органики с помощью эжекторов.

Один-два раза в месяц осадок выгружается. Его можно использовать в качестве техногенного грунта для озеленения

прилегающих территорий, или мелиоранта для улучшения плодородия земли.

Очищенная сточная вода обеззараживается на установке УФО.

Хорошо известны проблемы с утилизацией иловых осадков. Нами предлагается новый способ. В его основе лежит кавитационно-ферментное воздействие на иловый осадок. Под воздействием кавитации, многократной циркуляции и активного окисления кислородом активный ил переходит во вспухшую форму. Из биоценоза выводятся балластные (относительно крупные) микроорганизмы и это позволяет иметь достаточное количество других бактерий и ферментов, которые за счет эндо- и экзоферментных реакций ведут интенсивное окисление органических веществ в сточной воде, активный ил приобретает нитчатую форму и поэтому легко отдает влагу. Благодаря кавитации происходит дегельминтизация илового осадка – яйца гельминтов и другие относительно крупные микроорганизмы являются центрами кавитации и поэтому погибают.

Таким образом, получается весьма рыхлый, не содержащий патогенные микроорганизмы и относительно богатый фосфором и азотом осадок – так называемый техногенный гумус, который можно использовать в различных народнохозяйственных целях, в том числе как органические удобрения.

Преимущества и отличия нашей технологии от классического способа очистки:

1. По сравнению с классикой требуется в 100 раз меньше площади под КОС. Для сравнения для станции производительностью 100 тыс. м³/сутки требуется площадь 22–27 га, в нашем случае 0,2–0,3 га.

2. Отсутствуют первичные и вторичные отстойники, поэтому вся КОС может быть помещена в одно здание. Санитарная зона всего 30 м.

3. Нет запаха, поэтому КОС может быть размещена прямо в жилой зоне.

4. Красиво решена проблема утилизации избытка активного ила и сырого осадка. Он просто превращается в техногенный гумус, фактически удобрение, содержащее азот и

фосфор. Может быть использован для различных целей и востребован рынком. Появляется второй, после тарифа, канал возврата инвестиций.

5. В разы уменьшаются капитальные затраты, например, не надо будет строить длинные и дорогостоящие коллекторы, чтобы увести КОС от жилого сектора.

6. Минимум в два раза уменьшаются эксплуатационные расходы по электричеству, нет расходов по реагентам, станция автоматизирована.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛЫ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ

**ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНО-РЕСУРСНОГО
ПОТЕНЦИАЛА КЕМЕРОВСКОЙ ОБЛАСТИ**

Л.В.Никифорова, начальник

*ФГБУ Кемеровский центр по гидрометеорологии и
мониторингу окружающей среды3***ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ НА
СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ
ВОДОЕМОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ**

Г.В.Сакаш, д.т.н., профессор

*Сибирский федеральный университет, г.Красноярск19***МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И АНАЛИЗА КАЧЕСТВА ВОДЫ**О.А.Алексеева, к.х.н., зав. аккредитованной лаборатории
питьевой и поверхностных вод*ОАО "Кемвод", г.Кемерово38***ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ
ПРОЦЕССОВ**

Т.А.Краснова, Заслуженный эколог РФ, д.т.н., профессор,

*Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г.Кемерово73***ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА ОСНОВЕ
АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ.**

М.П.Кирсанов, д.т.н., профессор,

*Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г.Кемерово117*

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНИЧЕСКИХ
ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ**
Т.В.Шевченко, д.т.н., профессор
*Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г.Кемерово*..... 149

**НОВЫЕ ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ
РАЗЛИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**
Л.Ф. Комарова Заслуженный эколог РФ, д.т.н., профессор,
*Алтайский государственный технический университет
им.И.И.Ползунова, г.Барнаул*..... 166

**РЕСУРСЫ, КАЧЕСТВО, ВОДОПОЛЬЗОВАНИЕ, ОХРАНА
ВОДОЕМОВ И ИХ БАССЕЙНОВ**

**ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИРОДНЫХ
ВОДОЕМОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ**
Г.В. Сакаш, Е.В. Колдырев
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск 177

**ВОДНЫЕ РЕСУРСЫ И ПРОБЛЕМЫ ВОДОСНАБЖЕНИЯ
НАСЕЛЕНИЯ ИРАКА**
Аль-Харамы Тами
г. Багдад, Ирак..... 182

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОЗЕР КОСТАНАЙСКОЙ
ОБЛАСТИ СЕВЕРНОГО КАЗАХСТАНА**
С. Н.Нарбаев, Г.А.Аубакирова,
КАТУ им.С.Сейфуллина, г.Астана, Казахстан 188

**АНТРОПОГЕННАЯ НАГРУЗКА И
ВОДОБЕСПЕЧЕННОСТЬ БАССЕЙНА р. ВОРОТАН В
РЕСПУБЛИКЕ АРМЕНИЯ (РА)**
М.В.Епремян, Т.Г.Варданян.
Ереванский государственный университет, Армения..... 194

**АКТУАЛЬНОСТЬ ПРИНЦИПА БАССЕЙНОВОГО
УПРАВЛЕНИЯ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕМ В
СОВРЕМЕННОМ ЛАОСЕ (НА ПРИМЕРЕ ОКРУГА КАСИ)**
Бунпачан Бунтала
Национальный университет Лаоса, Вьентьян,

<i>Лаосская народно-демократическая республика.....</i>	<i>197</i>
ИЗМЕНЧИВОСТЬ КАДМИЯ И СВИНЦА В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВЕРХНЕГО УРАЛА	
Г.Ш. Кужина	
<i>Сибайский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Сибай</i>	<i>198</i>
БИОЛОГИЧЕСКАЯ РЕАБИЛИТАЦИЯ КРУПНЫХ ВОДОХРАНИЛИЩ ПУТЕМ СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ФИТОПЛАНКТОННОГО СООБЩЕСТВА	
В. В. Кульнев, Н. И. Богданов, В. Т. Лухтанов	
<i>ООО НПО «Альгобиотехнология», г. Воронеж</i>	<i>201</i>
АГРОНАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ПРОДУКЦИИ НА ТЕРРИТОРИИ ООПТ И РЕЧНЫХ БАССЕЙНОВ	
Ю.А. Гордеев	
<i>филиал ФГБОУ ВПО «РГУТиС» в г. Смоленске.....</i>	<i>206</i>
КОНЦЕПЦИЯ ЭКОЛОГО-АДАПТИВНОГО ЗЕМЛЕДЕЛИЯ ДЛЯ ВОДООХРАННЫХ ЗОН	
Ю.А. Гордеев	
<i>филиал ФГБОУ ВПО «РГУТиС» в г. Смоленске.....</i>	<i>215</i>
ИОНОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СТОЧНЫХ ВОД	
В.П. Гуськова, Л.С. Сизова, А.О.Анисимова	
<i>Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, г. Кемерово.....</i>	<i>227</i>
ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНИОНИТОВ В ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕКАЛЯ (АНИОННОЕ ПАВ)	
Г.В. Славинская, О.В. Куренкова	
<i>Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, г.Воронеж</i>	<i>229</i>

**УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ПУТЕМ
СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ
МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

А.А. Фогель, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова
*Алтайский государственный технический университет,
г. Барнаул.....* 236

**ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ АММОНИЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ**

Е.Н.Калюкова, Н.Н.Иванская, Е.А.Корчагина
*Ульяновский государственный технический университет,
г. Ульяновск.....* 243

**СОРБЕНТЫ ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА ДЛЯ
ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА**

Ж.С.Ташенова, Ж.К.Идришева
*Восточно-Казахстанский государственный технический
университет им Д.Серикбаева, Казахстан.....* 250

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТУРКМЕНСКИХ ЦЕОЛИТОВ
ДЛЯ ДЕАММОНИЗАЦИИ И УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ**

Х. Н.Евжанов, Т. В.Никуличева
*Институт химии Академии наук Туркменистана, Ашхабад,
Туркменистан.....* 252

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ УГЛЕГУМАТОВ С ПОЛИАКРИЛАМИДОМ**

А.Н. Жакина, З.Г. Аккулова, А.К. Амирханова, А.Х. Жакина,
А.Ж.Ахметова
*ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», г.
Караганды, Казахстан.....* 253

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ХЛОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА	
С.В.Шишкина, А.В.Дюков <i>Вятский государственный университет, г.Киров</i>	256
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДА КАДМИЯ(II) ИЗ СТОЧНЫХ ВОД	
Г.Р.Манакова, С.В.Пестриков <i>Уфимский государственный авиационный технический университет, г.Уфа</i>	260
АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ТЕРМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННЫМИ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ	
О.В. Беляева, Н.С. Голубева, Н.В. Гора <i>Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, г.Кемерово</i>	263
УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД ПУТЕМ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ	
Л.В. Куртукова, В.В. Сомин, С.А. Бетц <i>Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова, г. Барнаул</i>	266
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ И ДЕМАНГАЦИИ ВОД ПОДЗЕМНЫХ ИСТОЧНИКОВ	
Ю. Л. Сколубович, А. Е. Фролов <i>Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), г. Новосибирск</i>	269
ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ	
Ю.В. Соловьева*, О.С. Гладкова**, Ж.В. Рагузина*** <i>Кемеровский технологический институт пищевой промышленности*, Учреждение Российской академии наук Институт угля и углехимии СО РАН **, Кемеровский профессионально-технический колледж***, г.Кемерово</i>	271
ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА ДЛЯ	

**ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОЧНОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Ю.В. Устинова, Т.В. Шевченко, А.Ю. Темиров
*Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г. Кемерово* 273

**РЕСУРСОБЕРАГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ
СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА
ДИМЕТИЛФОРМАМИДА**

Н.В. Соловьёв, Т.А. Краснова
*Кемеровский технологический институт пищевой
промышленности, г. Кемерово* 276

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ.

И.С. Ли
ООО «Локальные инженерные системы», г. Томск..... 279

Научное издание

ЭКОЛОГИЯ КРУПНЫХ ВОДОЕМОВ И ИХ БАССЕЙНОВ

Материалы
Международной молодежной
научной школы

В авторской редакции

Подписано в печать 22.05.2012. Формат 60x84^{1/16}.
Бумага типографская.
Гарнитура Times. Уч.-изд. л. 18,0 Тираж 300 экз. Заказ №81

ПЛД №44-09 от 10.10.99.

Отпечатано в редакционно-издательском центре
Кемеровского технологического института пищевой
промышленности
650010, г. Кемерово, ул. Красноармейская, 52