

<b>Название журнала</b>	<b>ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ</b>						
<b>Издательство</b>	<b>Издательский дом "Вода: химия и экология"</b>						
<b>Год выпуска</b>	<b>2011</b>	<b>Том</b>		<b>Номер выпуска</b>	<b>3</b>		
	<b>Название статьи</b>					<b>Страницы</b>	<b>Цит.</b>
<b>ВОПРОСЫ ЭКОЛОГИИ</b>							
	<b>ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕК ЮЖНОГО БАСЕЙНА РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ</b> <i>Тутунджян А.А., Пирумян Г.П.</i>					<b>2-8</b>	<b>0</b>
	<b>МАЛЫЕ РЕКИ КАК ИСТОЧНИК ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ В ЦИМЛЯНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ</b> <i>Шаврак Е.И.</i>					<b>9-13</b>	<b>1</b>
<b>ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ И БЫТОВОЙ ОЧИСТКИ ВОД</b>							
	<b>ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД БИОХИМИЧЕСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> <i>Вайсман Я.И., Глушанкова И.С., Дьяков М.С., Ходяшев М.Б.</i>					<b>14-24</b>	<b>4</b>
	<b>ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИМПУЛЬСНОЙ ПЕРЕПОЛЮСОВКИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА</b> <i>Гуляева Е.С., Беренгартен М.Г.</i>					<b>25-32</b>	<b>0</b>
<b>НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ</b>							
	<b>ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДООЧИСТКА В ЭНЕРГЕТИКЕ. ЧАСТЬ 1</b> <i>Лаптев А.Г., Сергеева Е.С.</i>					<b>33-40</b>	<b>3</b>
<b>ГИДРОБИОЛОГИЯ</b>							
	<b>ВОЗДЕЙСТВИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФРАКЦИЙ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ И СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПЕЛАГИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОТРОФНЫЕ БАКТЕРИИ</b> <i>Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П.</i>					<b>46-51</b>	<b>0</b>
<b>МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ</b>							
	<b>СРАВНЕНИЕ СОРБЕНТА МИУ-С С РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ С ПОМОЩЬЮ ЭКСПРЕСС-МЕТОДА КОНТРОЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО</b> <i>Тарнопольская М.Г., Соловьева Е.А.</i>					<b>52-57</b>	<b>1</b>
<b>АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ</b>							
	<b>ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ БИОИНДИКАЦИИ КАЧЕСТВА ВОД</b> <i>Кузнецова А.В., Винокуров И.Ю., Логосян С.И.</i>					<b>58-65</b>	<b>0</b>
<b>SHORT COMMUNICATIONS</b>							
	<b>СТАТИСТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТОЧНЫХ ВОД МОРСКОГО ПОРТА</b> <i>Великанов Н.Л., Наумов В.А., Великанова М.Н.</i>					<b>66-70</b>	<b>1</b>
	<b>МАГНИТОТАКТИЧЕСКИЕ БАКТЕРИИ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН</b> <i>Тухбатова Р.И., Шишкина Э.А., Тазетдинова Д.И., Алимова Ф.К., Нургалиев Д.К.</i>					<b>71-74</b>	<b>0</b>

# ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА загрязнения некоторых рек южного бассейна

## РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

**В статье приведены данные экологической оценки загрязнения рек Южного бассейна территориального управления Республики Армения сточными водами некоторых городов. Оценка произведена на основании расчетов предельно допустимых сбросов (ПДС). В качестве репрезентативного показателя было выбрано соотношение расчетной величины  $C_{ПДС}$  и фактических сбросов ( $C_{факт}$ ). Высокое значение этого соотношения свидетельствует о безопасном состоянии водного объекта и достаточности процессов самоочищения.**

### Введение

**В** связи с экономическим спадом в 1990-х годах в Республике Армения (РА) закрылись почти все промышленные предприятия, что привело к сокращению числа населения из-за миграции и резкому сокращению потребления питьевой воды физическими и юридическими лицами (*табл. 1*), к сокращению объемов водоотведения.

Известно, что состав сточных вод крайне разнообразен и зависит от их происхождения. В последние годы в республике наиболее значимым и постоянным источником загрязнения рек являются сточные воды водоотводящих канализационных коллекторов. Системы канализации принимают и отводят (без или после неглубокой очистки) с территорий городов коммунально-бытовые и производственные воды. Кроме этого, в период наплыва ливневых вод с территорий городов примерно 20 % этих вод поступает в системы централизованного водоотведения. В Южном бассейне территориального управления РА централизованными системами водоснабжения не пользуется 22,4 % населения, в основном, жители сельских общин. Эти общины не имеют системы централи-

**А.А. Тутунджян\***,  
старший  
административный  
лаборант, соискатель  
Ереванского  
Государственного  
университета

**Г.П. Пирумян**,  
доктор технических  
наук, профессор,  
зав. кафедрой  
Экологической химии  
химического  
факультета  
Ереванского  
Государственного  
университета,  
руководитель центра  
«Экологической  
безопасности»



зованного водоотведения и воздействие сточных вод на водные ресурсы имеет более умеренный характер, что обусловлено рассеянными стоками.

Основные источники промышленных сточных вод, действующие на этой территории – предприятия горной промышленности (в южной части) и сельское хозяйство (в северной части). В *табл. 2* приведены данные о суммарных расходах сточных вод и фактические мощности очистных сооружений основных источников промышленных сточных вод этого района за 1985 г.; в *табл. 3* – характеристики канализационных очистных станций.

Экономический спад 1990-х годов стал причиной разрушения инфраструктур, в том числе и систем сбора и очистки канализационных и ливневых вод. Количество и качество сточных вод стали неконтролируемы. Из-за изношенности систем водоснабжения и водоотведения увеличилось количество утечек и ухудшилось качество питьевой

\* Адрес для корреспонденции: [annatutunjan@yahoo.com](mailto:annatutunjan@yahoo.com)

**Таблица 1**

Количество сточных вод городов Южного бассейна территориального управления РА за 1985 и 2009 гг.

Населенный пункт	Место сброса сточных вод	Количество сточных вод, тыс. м <sup>3</sup>	
		1985 г.	2009 г.
г. Капан	р. Вохчи	5383,0	1207,8
г. Горис	р. Горис	3357,7	567,1
г. Сисиан	р. Воротан	1603,1	525,9
г. Мегри	р. Мегри	375,8	180,0
г. Агарак	р. Аракс	1890,3	239,4

**Таблица 2**

Основные источники промышленных сточных вод, их суммарные расходы и фактическая мощность очистных сооружений Южного бассейна территориального управления РА (данные за 1985 г.)

Населенный пункт	Место сброса сточных вод	Предприятие	Суммарный расход сточных вод, м <sup>3</sup> /с	Фактическая мощность очистных сооружений, м <sup>3</sup> /с
г. Каджаран	р. Вохчи	Медномолибденовый комбинат	80110,0	80000,0
г. Капан	р. Вохчи	Меднорудный комбинат	18634,0	19600,0
г. Мегри	р. Мегри	Консервный завод	860,0	–

**Таблица 3**

Некоторые характеристики канализационных очистных станций и степень очистки сточных вод (в числителе – входящая, в знаменателе – выходящая)

Название станции	Год ввода в эксплуатацию	Мощность, м <sup>3</sup> /сут.	1985 г.	
			БПК <sub>5</sub> , мг/л	Взвешенные вещества, мг/л
Капан	1975	25,0	125,0/14,0	140,0/12,0
Каджаран	1959	4,0	105,0/17,0	280,0/18,0

воды. В последние годы ситуация частично изменилась за счет капитальных вложений, однако улучшенный уровень пока далек от показателей 1985 г. (табл. 4) [1].

Основной отраслью экономики г. Горис является промышленность, в основном, пищевое, швейное, деревообрабатывающие производства и производство электроэнергии.

Начиная с 90-х годов коммунальные воды в республике не очищаются и сбрасываются в реки без предварительной очистки, что приводит к превышению ПДК некоторых веществ в реках в несколько раз. Эти вещества, поступая в природные водные объекты, подвергаются процессам разбавления, самоочищения, оседания и трансформации, вследствие чего их концентрация постепенно снижается. Для выявления воздействия канализационных вод на качество речной воды был произведен расчет ПДС сточных вод для городов Капан (население в конце



2008 г. 45,5 тыс. человек), Агарак (4,8 тыс. чел.), Горис (23,0 тыс. чел.), Мегри (16,7 тыс. чел.) и Сисиан (16,7 тыс. чел.).

Г. Капан – один из крупнейших промышленных городов республики. Ведущая отрасль экономики – руднопромышленность. Определенное удельное значение имеют также пищевое, швейное и деревообрабатывающие производства, а также производство неметаллических строительных материалов, алюминиевых и металлопластиковых изделий и электроэнергии.

Основной отраслью экономики г. Агарак является горная промышленность, особенно добыча цветных металлов. Экономика города полностью связана с медномолибденовым производством.

В экономике г. Сисиан преобладающим является энергетика. Определенное значение имеют также производство пищевых продуктов и неметаллических минеральных изделий.



**Таблица 4**

Результаты анализов сточных вод городов Южного бассейна территориального управления РА за 2008 г.

Место пробоотбора		Концентрация, мг/л						
		БПК <sub>5</sub>	Взвешенные вещества	Ион аммония, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Нитриты, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Нитраты, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Фенол	Формальдегид
г. Агарак	зима	25	25	8,2	0,20	0,90	0,25	0,26
	лето	50	20	22,2	0,10	0,80	0,55	0,26
г. Горис	зима	45	19	7,5	0,08	1,08	0,40	0,55
	лето	50	10	7,4	0,06	1,28	0,47	0,15
г. Капан	зима	120	130	18,5	1,00	1,51	1,00	0,90
	лето	410	40	68,5	1,00	2,51	1,35	0,91
г. Мегри	зима	30	25	8,3	0,60	0,60	0,20	0,19
	лето	30	5	28,3	0,60	0,65	0,39	0,19
г. Сисиан	зима	21	15	2,3	0,90	0,54	0,10	0,10
	лето	50	5	3,31	0,90	3,54	0,10	0,08

В г. Мегри преобладающим является обрабатывающее производство. Определенное значение имеет производство консервированных продуктов, а также электроэнергетика [2].

### Материалы и методы исследования

Расчеты значений ПДС произведены на основании данных анализов сточных вод городов Капан, Агарак, Горис, Мегри и Сисиан, которые сбрасываются отходы производства, соответственно, в реки Вохчи, Аракс, Горис, Мегри и Воротан, максимально допустимых объемов водоотведения, гидрохимических показателей вышеупомянутых рек, опубликованных в «Гидрохимическом справочнике», гидрологических данных этих рек, предоставленных гидрометеорологическим управлением, а также на основании «Методики расчета предельно допустимых доз сбросов сточных вод в водные ресурсы»

(приказ № 464 Министра охраны окружающей среды от 10 декабря 2003 г.). Анализы были произведены в лабораториях южного филиала ЗАО «Армводоканал» (табл. 5) [3]. Расчет величин ПДС для отдельных выпусков проводится следующим образом. Величины ПДС определяются для всех категорий водопользователей как произведение максимального часового слива сточных вод –  $q$  (м<sup>3</sup>/ч) на допустимую концентрацию загрязняющего вещества  $C_{ПДС}$  (г/м<sup>3</sup>). При расчете условий сброса сточных вод сначала определяется значение  $C_{ПДС}$ , обеспечивающее нормативное качество воды в контрольных створах, а затем определяется ПДС согласно формуле:

$$ПДС = q \times C_{ПДС} \quad (1)$$

Основная расчетная формула для определения  $C_{ПДС}$  без учета неконсервативности вещества имеет вид:

**Таблица 5**

Исходные данные, необходимые для расчетов разбавления сточных вод

Населенный пункт	Показатели сточных вод			Местонахождение выпуска	Показатели реки		
	диаметр выпуска, м	расход, м <sup>3</sup> /с	скорость, м/с		расход, м <sup>3</sup> /с	средняя скорость, м/с	средняя глубина, м
г. Капан	1,2	0,0383	0,0034	р, Вохчи	12,1	1,25	1,2
г. Агарак	0,8	0,0076	0,016	р, Аракс	83,3	1,08	0,65
г. Горис	0,8	0,018	0,036	р, Горис	0,41	0,83	0,1
г. Мегри	0,8	0,0057	0,012	р, Мегри	2,94	0,76	0,32
г. Сисиан	0,8	0,017	0,034	р, Ворота	10,3	0,4	0,5



$$C_{\text{ПДС}} = n \times (C_{\text{ПДС}} - C_{\text{Ф}}) + C_{\text{Ф}} \quad (2)$$

где:  $C_{\text{ПДС}}$  – предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества в воде водотока, г/м<sup>3</sup>;

$C_{\text{Ф}}$  – фоновая концентрация загрязняющего вещества в водотоке выше выпуска сточных вод, г/м<sup>3</sup>;

$n$  – кратность общего разбавления сточных вод в водотоке, равная произведению кратности начального разбавления  $n_n$  на кратность основного разбавления  $n_o$ .

$$n = n_n \times n_o \quad (3)$$

С учетом неконсервативности загрязняющего вещества расчетная формула имеет вид:

$$C_{\text{ПДС}} = n \times (C_{\text{ПДС}} \times e^{kt} - C_{\text{Ф}}) + C_{\text{Ф}} \quad (4)$$

где:  $t$  – время течения от места выпуска сточных вод до расчетного створа, сут;

$k$  – коэффициент консервативности, 1/сут.

Значения коэффициента неконсервативности принимаются по данным наблюдений или по справочным данным и пересчитываются в зависимости от температуры и скорости течения воды реки

$$k_{\text{NH}_4^+} = 0,207; k_{\text{NO}_2^-} = 0,112; k_{\text{NO}_3^-} = 10,8.$$

При установлении ПДС по БПК расчетная формула имеет вид:

$$C_{\text{ПДС}} = n \times [(C_{\text{ПДС}} - C_{\text{см}}) \times e^{k_0 t} - C_{\text{Ф}}] + C_{\text{Ф}} \quad (4a)$$

где:  $k_0$  – среднее значение коэффициента неконсервативности органических веществ, обуславливающих  $\text{БПК}_{\text{полн}}$  фона и сточных вод, 1/сут ( $k_0 = 0,23$ ).

$C_{\text{см}}$  –  $\text{БПК}_{\text{полн}}$  обусловленная метаболитами и органическими веществами, смываемыми в водоток атмосферными осадками с площади

**Ключевые слова:**

ПДС,  
сточные воды,  
река,  
загрязнение,  
оценка,  
самоочищение

водосбора на последнем участке пути перед контрольным створом длиной 0,5 суточного пробега.

Значение  $C_{\text{см}}$  принимается равным: для горных рек – 0,6-0,8 г/м<sup>3</sup>; для равнинных рек, протекающих по территории, почва которой не слишком богата органическими веществами – 1,7-2,0 г/м<sup>3</sup>; для рек болотного питания или протекающих по территории, с которой смывается повышенное количество органических веществ – 2,3-2,5 г/м<sup>3</sup>. Если расстояние от выпуска сточных вод до контрольного створа меньше 0,5 суточного пробега, как в нашем случае (см. табл. 6), то  $C_{\text{см}}$  принимается равной нулю [4].

Кратность начального разбавления  $n_n$  учитывается при выпуске сточных вод в водотоки в следующих случаях:

♦ для напорных сосредоточенных и рассеивающих выпусков в водоток при соотношении скоростей  $V_p$  и выпуска  $V_{\text{см}}$ :

$$V_{\text{см}} \geq 4V_p \quad (5)$$

♦ при абсолютных скоростях струи из выпуска больше 2 м/с. При меньших скоростях расчет начального разбавления не производится. Расчеты показали, что во всех случаях скорость выпуска  $V_{\text{см}}$  намного меньше средней скорости реки  $V_p$ , следовательно, кратности начального разбавления не были учтены (см. табл. 6).

Кратность основного разбавления по определяется по методу [5]:

$$n_o = \frac{q + \gamma \times Q}{q} \quad (6)$$

где:  $Q$  – расчетный расход реки, м<sup>3</sup>/с;

$\gamma$  – коэффициент смешивания, показывающий, какая часть речного расхода смешивается со сточными водами в максимально загрязненной струе расчетного створа:

**Таблица 6**

Результаты расчетов разбавления сточных вод

Населенный пункт	Гидравлический радиус потока реки	Коэффициент Шези	Коэффициент турбулентной диффузии	Коэффициент, учитывающий гидравлические условия в реке	Коэффициент смешивания	Кратность основного разбавления	Время течения*
	R, м	C, м <sup>1/2</sup> /с	D, м <sup>2</sup> /с	$\alpha$	$\gamma$	n	t, с
г. Капан	1,2	13,51	0,027	3,972	1,0	316,93	0,0093
г. Агарак	0,65	10,224	0,022	10,915	1,0	10961,53	0,011
г. Горис	0,1	3,66	0,021	5,983	1,0	23,8	0,014
г. Мегри	0,32	7,075	0,016	11,86	1,0	515,886	0,015
г. Сисиан	0,5	8,96	0,008	4,64	1,0	617,77	0,029

\* t – время течения от места выпуска сточных вод до расчетного створа

$$\gamma = \frac{1-\beta}{1+\frac{Q}{\alpha}\beta} \quad \beta = e^{-\alpha\sqrt{l}}; \quad (7)$$

где:  $l$  – расстояние от выпуска до расчетного створа по фарватеру, м;  
 $\alpha$  – коэффициент, учитывающий гидравлические условия в реке:

$$\alpha = \varphi \cdot \xi \cdot \sqrt[3]{\frac{D}{Q^2}} \quad (8)$$

где:  $\varphi$  – коэффициент извилистости (отношение расстояния до контрольного створа по фарватеру к расстоянию по прямой);  
 $\xi$  – коэффициент, зависящий от места выпуска сточных вод (при выпуске у берега  $\xi = 1$ , при выпуске в стрежень реки  $\xi = 1,5$ );  
 $D$  – коэффициент турбулентной диффузии,

$$D = \frac{g \cdot V_p \cdot H}{37 \cdot n_{ш} \cdot C^2} \quad (9)$$

где:  $g$  – ускорение свободного падения,  $g=9,81$  м/с<sup>2</sup>;

$V_p$  – средняя скорость течения реки, м/с;

$H$  – средняя глубина реки, м;

$n_{ш}$  – коэффициент шероховатости ложа реки, определяемый по таблице [4];

$C$  – коэффициент Шези (м<sup>0,5</sup>/с), при  $H \leq 5$  м:

$$C = \frac{R^y}{n_{ш}}; \quad (10)$$

где:  $R$  – гидравлический радиус потока, м ( $R \approx H$ );

$$y = 2,5 \cdot \sqrt{n_{ш}} - 0,13 - 0,75 \sqrt{R} \cdot (\sqrt{n_{ш}} - 0,1) \quad (11)$$

Данные расчетов приведены в *табл. 6* [6, 7]. Для этих показателей были произведены расчеты фоновых концентраций согласно методическим указаниям. Фоновые концентрации показателей были рассчитаны на основе мониторинговых данных наблюдательных пунктов 29 (р. Аракс, 2 км южнее г. Агарах), 89 (р. Мегри, 0,5 км выше г. Мегри), 93 (р. Вохчи, 0,8 км выше г. Капан), 100 (р. Воротан, 1 км выше г. Сисиан), 106 (р. Горис, 3 км выше г. Горис), полученных в 2009 г. Центром мониторинга окружающей среды Министерства охраны природы РА [8].

Для каждой точки контроля в створе водотока рассчитывается среднее значение концентрации рассматриваемого вещества по формуле:

$$C_{\phi} = \overline{C_{\phi}} + \frac{S_{C_{\phi}} \cdot t_{St}}{\sqrt{n}}$$

где:  $C_{\phi j}$  – среднеквадратическая погрешность результатов проверочных расчетов значений концентрации вещества по найденному уравнению регрессии;

$t_{St}$  – коэффициент Стьюдента;



$n$  – количество проб;

$\overline{C_{\phi}}$  – средняя концентрация вещества в рассматриваемой точке контроля;

$$\overline{C_{\phi}} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n C_{\phi, i}$$

где:  $C_{\phi j}$  –  $i$ -е значение концентрации вещества в этой точке.

Расчеты фоновых концентраций показателей, которые необходимы для расчетов ПДС в данных пунктах наблюдения рек Вохчи, Мегри и Воротан, показали превышение фоновой концентрации меди и БПК<sub>5</sub> по отношению к ПДК. В воде р. Воротан фоновая концентрация аммонийного азота также превышала ПДК. Фоновая концентрация меди составляла 9,2 ПДК, 3,62 ПДК и 1,5 ПДК в реках Вохчи, Мегри, Воротан, соответственно. Повышенное содержание меди в воде р. Мегри и р. Воротан связана с геохимическими особенностями местности, а в р. Вохчи (наблюдательный пункт 93 – 0,8 км выше г. Капан) сказывается воздействие Каджаранского медномолибденового комбината. Остальные загрязнения вызваны бытовыми и сельскохозяйственными стоками населенных пунктов, которые расположены выше по течению этих рек.

Предельно допустимые, фактические и фоновые концентрации показателей приведены в *табл. 7*, а рассчитанные значения (г/час) предельно допустимых сбросов приведены в *табл. 8*.

Значения ПДС не рассчитывались в тех случаях, когда фоновая концентрация показателя превышала ПДК.

В результате расчетов было выявлено, что коэффициенты разбавления этих рек, не считая р. Горис, имеют довольно высокие значения, что говорит об их высокой степени самоочищения. Во всех случаях через километр от места выпуска сточных вод (до расчетного створа) коэффициент смешивания приобретает свое максимальное значение ( $\gamma=1$ ); это означает, что происходит полное смешивание.

В качестве показательной величины нами было выбрано соотношение расчетной величины  $S_{ПДС}$  и фактических сбросов ( $S_{факт.}$ ). Чем больше это соотношение, тем безопаснее состояние водного объекта и процессы самоочищения справляются с загрязнением (*табл. 9*).

С этой точки зрения в наиболее выгодном положении находится р. Аракс – наблюдаемые концентрации показателей в сточных водах г. Агарах в 100-200 тысяч раз меньше максимально допустимых. В случае р. Вохчи это соотношение намного меньше ( $S_{ПДС}/S_{факт.} = 1,5-30$ ). Это обусловлено тем, что



**Таблица 7**

Предельно допустимые  $C_{ПДК}$ , фоновые (река)  $C_{фон}$  и фактические  $C_{факт.}$  (сточные воды) концентрации вредных веществ, мг/л

Населенные пункты и реки		БПК <sub>5</sub>	Взвешенные вещества	Ион аммония, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Нитриты, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Нитраты, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Сульфаты, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Хлориды, Cl <sup>-</sup>	Цинк	Медь
г. Капан – р. Вохчи	$C_{ПДК}$	3,0	32,2	0,39	0,024	9,1	100	300	0,01	0,001
	$C_{фон}$	3,45	31,97	0,38	0,0242	2,39	24,27	5,4	0,0031	0,0092
	$C_{факт.}$	62	68	2,5	0,35	3,05	30	49	0,08	0,01
г. Агарак-р. Аракс	$C_{ПДК}$	6,0	172,7	2,0	1,0	10,0	500	350	1,0	0,01
	$C_{фон}$	3,98	171,94	0,313	0,0185	6,9985	156,99	125,44	0,0023	0,0049
	$C_{факт.}$	57	50,0	1,5	0,05	2,3	31,0	380	0,012	0,009
г. Горис-р. Горис	$C_{ПДК}$	6,0	67,2	2,0	1,0	10,0	500	350	1,0	0,01
	$C_{фон}$	3,59	66,4	0,3243	0,091	3,976	7,82	2,69	0,0024	0,0014
	$C_{факт.}$	62,8	70,5	2,7	0,08	2,2	41	50	0,01	0,005
г. Мегри-р. Мегри	$C_{ПДК}$	3,0	49,1	0,39	0,024	9,1	100	300	0,01	0,001
	$C_{фон}$	3,253	48,85	0,108	0,01544	1,054	26,49	9,992	0,0051	0,00362
	$C_{факт.}$	55	56	1,5	0,05	2,1	40	49	0,010	0,008
г. Сисиан-р. Воротан	$C_{ПДК}$	3,0	20,1	0,39	0,024	9,1	100	300	0,01	0,001
	$C_{фон}$	3,372	19,8	0,85	0,022	3,5	35,23	5,44	0,0036	0,0015
	$C_{факт.}$	85	84	1,0	0,15	2,3	30	45	0,01	0,005

**Таблица 8**

Данные расчетов максимально допустимых сбросов вредных веществ, г/час

Населенный пункт	БПК <sub>5</sub>	Взвешенные вещества	Ион аммония, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Нитриты, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Нитраты, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Сульфаты, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Хлориды, Cl <sup>-</sup>	Цинк	Медь
г. Капан	$C_{фон} > C_{ПДК}$	4,26	0,15	0,0012	93,16	920,16	3576,15	0,08	$C_{фон} > C_{ПДК}$
г. Агарак	169,545	63,84	140,91	68,00	352,32	28576,53	18708,51	82,89	0,64
г. Горис	0,957	1,52	0,73	0,39	3,35	210,79	148,70	0,43	0,004
г. Мегри	$C_{фон} > C_{ПДК}$	1,02	0,83	0,03	28,5	216,69	854,34	0,01	$C_{фон} > C_{ПДК}$
г. Сисиан	$C_{фон} > C_{ПДК}$	2,91	$C_{фон} > C_{ПДК}$	0,02	92,27	668,8	3038,98	0,07	$C_{фон} > C_{ПДК}$

**Таблица 9**

Соотношение расчетной предельно допустимой величины и фактических сбросов ( $C_{ПДС} / C_{факт.}$ )

Населенный пункт	БПК <sub>5</sub>	Взвешенные вещества	Аммоний	Нитриты	Нитраты	Сульфаты	Хлориды	Цинк	Медь
г. Капан	–	111,2	3,79	0,03	2432,3	24025,14	93372,06	2,19	–
г. Агарак	222308,6	8400,4	18541,1	8946,99	46358,3	3760070,1	2461645,8	10906,72	84,41
г. Горис	53,15	84,23	40,31	21,74	185,86	11710,8	8260,95	23,72	0,206
г. Мегри	–	177,8	146,22	4,45	4991,1	37949,28	149621,1	2,53	–
г. Сисиан	–	174,2	–	1,31	5525,24	40047,96	181974,7	3,96	–

выше г. Капан река уже загрязнена – фоновые концентрации некоторых показателей превышают или близки значениям ПДК (табл. 7). Вышеупомянутое соотношение имеет наиболее высокие значения для нитратного азота, сульфатов, хлоридов и цинка, и сравнительно низкие – для БПК<sub>5</sub>, взвешенных веществ, меди, аммонийных и нитритных азотов. Следовательно, эти реки наиболее уязвимы по отношению к последним показателям.

## Заключение

**Б**ыло выявлено, что реки Вохчи, Аракс, Горис, Мегри и Воротан наиболее уязвимы по отношению к показателям БПК<sub>5</sub>, взвешенных веществ, меди, аммонийного и нитритного азота. Несмотря на это, реки этой территории пока справляются с антропогенным воздействием, но с развитием промышленности и городских инфраструктур эта нагрузка увеличится и понадобится реконструировать и перезапустить очистительные станции городов и промышленных предприятий.

В тех случаях, когда содержание вещества превышает значение ПДК, то ПДС не рассчитывается и не допускается сброс в водные объекты стоков, содержащих эти вещества без предварительной очистки. В тех случаях, когда превышение ПДК связано с геохимическими особенностями местности (повышенное содержание меди в водах р. Мегри и р. Воротан), предлагаем проводить расчеты так, чтобы не допустить превышение фона в контрольном створе (а не ПДК, как указано в методике).

Предложенное нами соотношение  $C_{\text{ПДК}}/C_{\text{факт}}$  вполне может быть использовано в качестве показателя величины процессов самоочищения и состояния водного объекта.

## Литература

1. Бабаян Г.Г. Эколого-гидрохимическая оценка современного состояния некоторых водных объектов Республики Армения; Ереван, 2006.
2. Марзы Республики Армения цифрми. Сборник статистических анализов, 2009, /<http://www.armstat.am/>
3. Методика расчета предельно допустимых сбросов в водные объекты со сточными водами. Приказ № 464 Министра охраны природы от 10 декабря 2003.
4. Канализация населенных мест и промышленных предприятий: Справочник проектировщика /Н.И. Лихачев, Й.И. Ларин, С.А. Хаскин и др. / М.: Стройиздат, 1981.
5. Черкинский С.Н. Санитарные условия спуска сточных вод в водоемы. // М.: Стройиздат. 1977.
6. Окружающая среда и природные ресурсы Республики Армения. Сборник статистических анализов, Ереван, 2008, /<http://www.armstat.am/>
7. /<http://armwater.am/>. Сайт ЗАО “Армводоканал”.
8. Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков. (методические указания; дата введения 2002-01-01; РД 52.24.622-2001).



A.A. Tutundzhyan, G.P. Pirumyan

## ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF SOME RIVERS IN REPUBLIC OF ARMENIA

**E**nvironmental assessment of river pollution in the South Region territorial administration has been carried out. Estimation has been made on the basis of calculations of maximum allowable discharge (MAD).

Correlation between calculated MAD and true discharge ( $C_t$ ) was used as representative measure. High value of this correlation witnesses safe state of the water subject as result of self-purification process.

**Key words:** maximum allowable discharge (MAD), sewage, river, pollution, assessment, self-purification.





# МАЛЫЕ РЕКИ

## КАК ИСТОЧНИК загрязнения воды в ЦИМЛЯНСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

**Произведена комплексная оценка качества воды малых рек, впадающих в Цимлянское водохранилище (ЦВ), установлены водотоки, представляющие экологическую опасность. Определены количественные характеристики загрязнения, поступающего в ЦВ со стоком малых рек, рассмотрены пространственные взаимосвязи между качеством воды в водохранилище и этими характеристиками.**

### Введение

**Ц**имлянское водохранилище (ЦВ) образовано в долине р. Дон и является одним из крупнейших искусственных водоемов, осуществляющих многолетнее регулирование стока. Качество воды ЦВ в последние годы достаточно стабильно и соответствует 3 классу, загрязненная [1]. В водном питании ЦВ основную роль играет сток р. Дон и незначительную – сток малых рек, так называемой боковой приточности [2]. Целью работы является установление роли малых рек в загрязнении воды ЦВ. Исследование состояло из следующих этапов: комплексная оценка качества воды малых рек; определение количественных характеристик загрязнения, поступающего в ЦВ с боковой приточностью; установление влияния малых рек на качество воды в разных створах ЦВ. В ходе исследования использованы официальные данные гидрохимической лаборатории ФГУ «Управление водными ресурсами Цимлянского водохранилища» (ФГУ «УВРЦВ») за 2008-2009 гг. о показателях качества воды в 17 створах ЦВ и 10 малых реках.

*Комплексная оценка качества воды малых рек. Общая характеристика водотоков*

Гидрографическая сеть малых рек (от Калача-на-Дону до плотины Цимлянского гидроузла) состоит из 24 водотоков, наиболее значительные из которых – Чир, Аксай Курмоярский, Аксай Есауловский, Донская Царица, Мышковка, Цимла, Лиска, Россошь,

**Е.И. Шаврак\***,  
кандидат  
технических наук,  
доцент кафедры  
инженерной экологии  
Волгодонского  
инженерно-  
технического  
института  
Национального  
исследовательского  
ядерного  
университета  
«МИФИ»



Аксенец, Солоная [2]. Химический состав этих рек формируется на территории, характеризующейся неоднородностью состава почв. На водосборной площади левобережных рек (Донская Царица, Мышкова, Есауловский и Курмоярский Аксай) преобладают почвы со значительным развитием солончаков, что обуславливает наличие высокоминерализованных грунтовых вод. Водосборная площадь правобережных рек – Лиски, Чира, Солоной, Аксенец, Цимлы, Россоши – характеризуется темно-каштановыми почвами и менее минерализованными грунтовыми водами [2]. Загрязняющие вещества поступают в малые реки преимущественно в составе неорганизованных стоков с сельхозугодий. В табл. 1 представлены некоторые характеристики малых рек.

*Определение основных загрязнителей ЦВ и питающих его водотоков*

В соответствии с [5] в верхнем и нижнем бьефах ЦВ, а также во всех малых реках нами были определены повторяемость слу-

\* Адрес для корреспонденции: [npi-ecology@rambler.ru](mailto:npi-ecology@rambler.ru)

**Таблица 1**

Гидрологические характеристики малых рек

Водоток	Длина рек, км [3]	Площадь водосбора, км <sup>2</sup> [3]	Годовой объем стока, млн м <sup>3</sup> (50 %-ная обеспеченность стока) [4]
Россошь	58	661	12
Цимла	186	1650	39
Чир	361	10500	172
Аксай Есауловский	222	2650	36
Аксай Курмоярский	146	1843	25
Аксенец	62	558	13
Солоная	35	385	9
Донская Царица	136	1070	13
Лиска	134	1560	52
Мышкова	129	1400	19

чаев превышения ПДК<sub>ВР</sub> и кратность превышения для основных ингредиентов воды ЦВ. В их перечень входило 15 веществ, наиболее характерных для поверхностных вод территории Российской Федерации [5]: растворенный кислород, БПК<sub>5</sub>, фенолы, нефтепродукты, нитриты, нитраты, азот аммонийный, фосфаты, хлориды, сульфаты,

**Таблица 2**

Основные загрязнители Цимлянского водохранилища и его притоков

Водоток	Год	Повторяемость случаев загрязненности, % / кратность превышения ПДК									
		сульфаты	хлориды	Фосфор фосфатов	натрий	железо	Mn <sup>2+</sup>	медь	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	БПК <sub>5</sub>	нефтепродукты
Россошь	2008	100/14	100/3		100/6,6	100/2,02	100/8,76	100/2,08	75/2,6	75/1,4	50/1,7
	2009	100/13,7	100/2,6		100/6,7	50/2,5	100/34	75/2,7		100/1,4	50/1,5
Цимла	2008	100/6	100/14		100/3	75/3,2	100/6	50/2,7	75/2,7	100/1,4	50/3,6
	2009	100/6,4	75/1,1		100/3,6	50/1,6	100/31	100/2,4		100/1,4	
Чир	2008	75/1,6					100/3,7	25/4	25/1,7		
	2009	100/1,8		50/1,7			100/8,6	75/2,4		75/1,4	
Есауловский Аксай	2008	100/7,8	75/2,4		100/3,7	75/1,7	100/7,2		75/2,8	75/1,4	50/2
	2009	100/9,3	100/2,3		100/4,8	50/1,8	100/20	100/2,3		25/1,9	
Курмоярский Аксай	2008	100/7,9	100/2,4		100/4,6	75/1,5	100/9,8		75/2	75/1,3	75/1,4
	2009	100/9,4	100/2,6		100/5,1		100/31	75/1,7		75/1,5	50/1,8
Дон	2008					25/1,5	75/7,2	70/2,1		70/1,3	70/2,1
	2009	100/1,14					100/5,1	100/3,2		100/1,3	
Нижний бьеф ЦВ	2008	70/1,14					70/4,2	50/2		70/1,2	40/1,9
	2009	100/1,17					100/3,4	50/1,6		100/1,3	25/1,4

железо, медь, цинк, марганец, никель,. Наиболее значимые результаты представлены в *табл. 2*.

Основными загрязнителями ЦВ и малых рек являются сульфаты, марганец, медь, нефтепродукты и органическое вещество, характеризующееся величиной БПК<sub>5</sub>. Превышение значений ПДК<sub>ВР</sub> для биогенных элементов, хлоридов, натрия, железа отмечается преимущественно только в малых реках.

*Оценка степени загрязненности малых рек*

На данном этапе использовались коэффициент комплексности загрязненности воды (ККЗВ) и удельный комбинаторный индекс загрязненности воды (УКИЗВ), широко применяемые в сетевых подразделениях Росгидромета и определяемые согласно [5]. Значения ККЗВ и УКИЗВ для малых рек, а также классы качества воды, определенные в соответствии с УКИЗВ, приведены в *табл. 3*. Во всех малых реках наблюдается загрязненность по комплексу веществ. Вода в большинстве рек оценивается как загрязненная и очень загрязненная. Стабильностью качественных показателей в 2008-2009 гг. отличались Россошь и Чир. Россошь – наиболее загрязненная из рассматриваемых рек. Ее воды классифицируются как грязные. Чир,

**Таблица 3**

Результаты комплексной оценки загрязненности малых рек

Водоток	2008 г.			2009 г.		
	ККЗВ, %	УКИЗВ	Качество воды, согласно [5]	ККЗВ, %	УКИЗВ	Качество воды согласно [5]
Росошь	39	3,4	грязная 4 класс	36	3,2	грязная 4 класс
Цимла	32	2,7	очень загрязн. 3 класс Б	29	2,3	загрязненная 3 класс А
Чир	18	0,9	слабозагрязн. 2 класс	18	1,4	слабозагрязн. 2 класс
Аксай Есауловский	36	2,9	очень загрязн. 3 класс Б	32	2,7	очень загрязн. 3 класс Б
Аксай Курморский	36	2,8	очень загрязн. 3 класс Б	32	2,8	очень загрязн. 3 класс Б
Аксенец	29	1,8	загрязненная 3 класс А	25	2,1	загрязненная, 3 класс А
Солоная	32	2,8	очень загрязн. 3 класс Б	32	2,6	очень загрязн. 3 класс Б
Донская Царица	25	1,9	загрязненная 3 класс А	32	2,6	очень загрязн. 3 класс Б
Мышковка	25	1,1	слабозагрязн. 2 класс	25	2,0	загрязненная, 3 класс А
Лиска	18	1,6	слабозагрязн. 2 класс	36	2,8	очень загрязн. 3 класс Б

являющийся самым крупным притоком, может быть отнесен к слабозагрязненным рекам. Ухудшение качества воды в 2009 г. отмечено для Донской Царицы, Мышковки, Лиски.

*Определение количественных характеристик загрязнения, поступающего в ЦВ со стоком малых рек*

Для количественной оценки боковой приточности как источника загрязнения ЦВ в соответствии с [6] были проведены расчеты массы загрязняющих веществ (ЗВ), поступивших в водоем в течение 2008 г. со стоками малых рек. Согласно [7] определены показатели токсической экологической опасности стоков, отражающие токсичность их компонентов. При расчете учтены только те вещества, концентрации которых в водах боковой приточности превышали значения ПДК<sub>вр</sub>, а именно: азот аммонийный, железо, магний, марганец, БПК<sub>5</sub>, медь, нефтепродукты, сульфаты, хлориды, натрий.

*Определение массы ЗВ*

Расчет осуществлен по формуле (1) [6],

$$M_j = \sum_{i=1}^n (Q_j \cdot (C_{\text{факт}}^i - C_{\text{ПДК}}^i) \cdot 10^6) \quad (1),$$

где:  $M_j$  — масса ЗВ, поступивших со стоком  $j$ -ой малой реки, т/год;  $Q_j$  — среднегодовой

объем стока  $j$ -ой малой реки, м<sup>3</sup>/год [4];  $C_{\text{факт}}^i$  — средняя фактическая за 2008 г. концентрация  $i$ -го ЗВ в  $j$ -ом речном стоке, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{ПДК}}$  — предельно допустимая концентрация  $i$ -го ЗВ для водоемов рыбохозяйственного значения, мг/дм<sup>3</sup>;

$n$  — количество веществ, концентрации которых в водах  $j$ -ой малой реки превышали значения ПДК<sub>вр</sub>,

$10^{-6}$  — коэффициент перевода массы ЗВ в т. На основании полученных данных о массе ЗВ ( $M_j$ ) и информации о площади водосбора конкретного водотока ( $S_j$ ) (табл. 1) по формуле (2) были определены коэффициенты загрязненности водосбора ( $K_j^j$ ), т/км<sup>2</sup>:

$$K_j^j = \frac{M_j}{S_j} \quad (2)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 4.

*Определение токсической экологической опасности стоков малых рек*

Для количественной оценки степени экологической опасности стоков малых рек был использован показатель токсической экологической опасности, соответствующий сверхнормативному количеству единиц ПДК ЗВ, вносимому в водоем с рассматриваемым стоком [7]. Этот показатель отражает токсичность ЗВ и рассчитывается по формуле (3):

**Таблица 4**

Загрязнение речных стоков малых рек и территории их водосбора (2008 г.)

Водоток	Масса ЗВ в речном стоке		Коэффициент загрязненности водосбора, $K_{зj}$ , т/км <sup>2</sup>	ТО речных стоков	
	$M_j$ , тн	% от общей массы		$TO_j$ , млрд ед ПДК	% от общей ТО
Росошь	73406	18,4	110,9	902	10,3
Цимла	41890	10,4	25,4	945	10,8
Лиска	11109	2,8	7,2	510	5,9
Чир	14734	3,6	1,4	1462	16,7
Аксай Есауловский	88099	22,1	33,3	1264	14,9
Аксай Курмоярский	137856	34,5	74,8	1990	22,7
Аксенец	3060	0,76	5,5	235	2,7
Солоная	11722	2,9	30,4	278	3,2
Донская Царица	13466	3,4	12,6	548	6,3
Мышковка	4054	1,0	2,9	583	6,5
Всего	399400	100		8718	100

$$TO_j = \sum_{i=1}^n \left( \left( \frac{C_{i\text{факт}}^j}{C_{i\text{ПДК}}} - 1 \right) \cdot Q_j \cdot 10^3 \right) \quad (3)$$

Где:  $TO_j$  – токсическая экологическая опасность  $j$ -го речного стока, единиц ПДК/год,  $10^3$  – коэффициент перевода объема стоков из м<sup>3</sup> в дм<sup>3</sup>, все остальные обозначения идентичны таковым для формулы 1. Значения токсической экологической опасности для стоков малых рек приведены в *табл. 4*.

В 2008 г. малые реки принесли в ЦВ почти 400 тысяч тонн ЗВ. В массовом выражении больше всего загрязнений содержится в водах Аксаия Курмоярского, Аксаия Есауловского, Росоши и Цимлы. Наибольшую экологическую опасность для водных ресурсов ЦВ представляют стоки Аксаия Курмоярского, Аксаия Есауловского и Чира. Максимальная загрязненность территории водосбора характерна для р. Росошь.

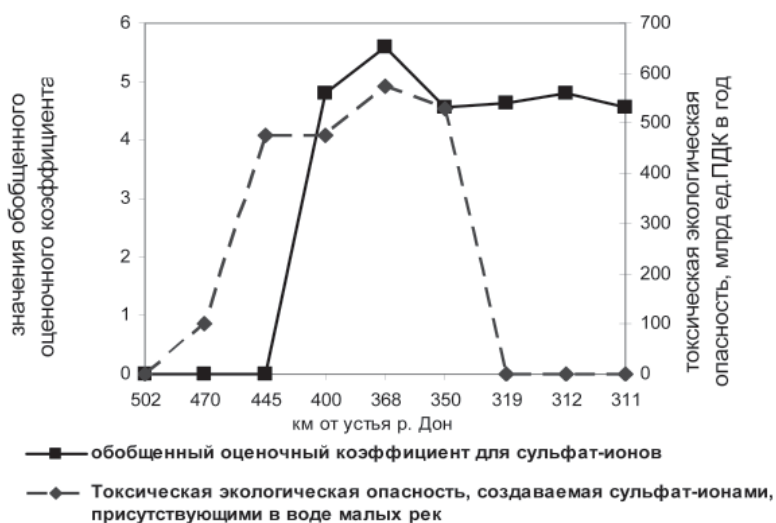
*Рассмотрение пространственных взаимосвязей между качеством воды ЦВ и количеством ЗВ, поступивших с водами малых рек*

ЦВ включает три участка – Верхний (502-445 км от устья р. Дон), Центральный (445-368 км от устья р. Дон) и Приплотинный (368-309 км от устья р. Дон). Боковая приточность на Верхнем участке представлена реками Чиром, Лиской, Мышковкой, Донской Царицей; на Центральном участке – Аксаем Есауловским, Аксаем Курмоярским, Аксенецом и рекой Солоной. В Приплотинный участок впадают воды Цимлы и Росоши [2]. Поскольку малые реки отличаются характеристиками стоков, следует ожидать, что их влияние на качество воды на каждом участке ЦВ будет иметь свои специфические особенности. Согласно данным

ФГУ «УВРЦВ» основными загрязнителями цимлянской воды являются ионы марганца, меди, сульфатов, нефтепродукты и БПК<sub>5</sub>. Для каждого из этих ЗВ, согласно [5], были найдены обобщенные оценочные баллы  $S_k^i$ , учитывающие значения концентраций и частоту обнаружения случаев превышения ПДК для  $i$ -го ЗВ в  $k$ -ом створе ЦВ. При установлении роли малых рек в загрязнении определенного участка ЦВ по формуле 5 определена экологическая опасность, обусловленная конкретным ЗВ, присутствующим в стоке малых рек:

$$TO_k^i = \sum_{j=1}^m \left( \left( \frac{C_{\text{факт}}^j}{C_{i\text{ПДК}}} - 1 \right) \cdot Q_j \right) \cdot 10^3 \quad (5)$$

Где:  $TO_k^i$  – токсическая экологическая опасность, создаваемая  $i$ -м ЗВ, поступающим со стоком малых рек в районе  $k$ -ого створа ЦВ; ед. ПДК/год;  $m$  – количество малых рек, впа-



**Рис. 1.** Влияние малых рек на загрязнение ЦВ сульфат-ионами.

дающих в ЦВ в районе  $k$ -ого створа, остальные обозначения идентичны таковым в формуле 1.

Исследование взаимосвязей между величинами  $TO_k^i$  и  $S_k^i$  позволяет сделать вывод, что сток малых рек в 2008 г. явился основным фактором загрязнения ЦВ сульфатами (рис. 1).

На Верхнем участке значение обобщенного оценочного балла для сульфатов было равно нулю. Это значит, что концентрации сульфатов не превышали значения ПДК. Поступление высокоминерализованных вод боковой приточности в Центральную часть ЦВ привело к увеличению содержания сульфатов до сверхнормативных значений на большей части водохранилища.

Для остальных ЗВ (марганец, медь, нефтепродукты и БПК<sub>5</sub>) был характерен значительный уровень загрязнения уже во входном створе ЦВ. Сток рек боковой приточности, в зависимости от величины его токсической экологической опасности, лишь усиливал или ослаблял первоначальный уровень загрязнения.

## Заключение

**О**сновные загрязнители ЦВ и малых рек – сульфаты, марганец, медь, нефтепродукты и органическое вещество, характеризующееся величиной БПК<sub>5</sub>. Наиболее загрязненные водотоки – Россошь, Цимла, Аксай Есауловский, Аксай Курмоярский, Солоная. В меньшей степени загрязнен Чир. В течение 2008 г. в составе вод малых рек в ЦВ поступило около 400 тысяч тонн загрязняющих веществ. С учетом токсичности компонентов это составило 8718 млрд единиц ПДК.

## Ключевые слова:

Цимлянское водохранилище, малые реки, экологическая опасность, загрязнение воды, пространственные взаимосвязи

В 2008 г. сток малых рек на Центральном участке ЦВ явился основным фактором загрязнения водохранилища сульфатами, в меньшей степени влияя на показатели содержания нефтепродуктов, БПК<sub>5</sub>, меди и марганца.

## Литература

1. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2008 году». Ростов-на-Дону.: изд-во ООО «Синтез технологий», 2009. 300 с.
2. Гидрометеорологический режим озер и водохранилищ СССР. Цимлянское, водораздельные и Маньчские водохранилища.: Гидрометеоиздат, 1977. 204 с.
3. Ресурсы поверхностных вод СССР.: Гидрометеоиздат, 1973.-Т.4 Донской район.- 460 с.
4. Косолапов А.Е. Моделирование водохозяйственных балансов. / Косолапов А.Е., Никоноров В.А., Лагута М.И.// Новочеркасск, 2008. 230 с.
5. РД 52.24.643-2002 Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. Росгидромет. СПб.: Гидрометеоиздат, 2003. 36 с.
6. «Методика исчисления размера вреда, причиненного водным объектам вследствие нарушения водного законодательства». утв. Приказом МПР № 87 от 13 апреля 2009 г.
7. Лотош В.Е. Суммарная экологическая оценка эффективности мероприятий по защите водного бассейна // Экологические системы и приборы. 2002. № 1. С. 2-8.

E.I. Shavrak

## SMALL RIVERS AS MAIN SOURCE OF WATER POLLUTION IN ZYMLIANSK RESERVOIR

**I**ntegral assessment of water quality has been made for small rivers flowing into Zymliansk reservoir, polluted water streams being determined. Pollution quantitative

characteristics of Zymliansk reservoir were estimated. Common relations with reservoir water quality and these characteristics are described.

**Key words:** Zymliansk reservoir, small rivers, ecological danger, water pollution, spatial correlations.

# Экологически БЕЗОПАСНЫЙ способ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ сточных вод биохимических очистных сооружений с получением углеродсодержащих **СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Представлены результаты анализа физико-химических свойств и химического состава избыточного активного ила (ИАИ). Методами термогравиметрического анализа установлены закономерности термической деструкции образцов отходов в инертной атмосфере. Показана возможность утилизации ИАИ в присутствии кальцийсодержащего реагента и определены условия проведения процесса детоксикации. Установлено, что предварительная обработка ИАИ оксидом кальция способствует снижению токсичности твердых продуктов пиролиза, а также снижает концентрацию серо- и хлорсодержащих соединений в отходящих газах.**



## Введение

Современные технологии переработки нефти характеризуются высоким водопотреблением на всех этапах технологического цикла. Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимических предприятий содержат большое количество остаточных нефтепродуктов и углеводородов. Основной стадией очистки образующихся нефтесодержащих сточных вод является биохимическая очистка. При эксплуатации биохимических очистных сооружений образуются крупнотоннажные органиноминеральные отходы – избыточный активный ил (ИАИ), утилизация которого является сложной экологической и технологической проблемой.

В России ежегодное количество образующегося ИАИ составляет 40-50 млн. м<sup>3</sup> при влажности 80 %, основным способом утилизации которого остается складирование обезвоженного ИАИ на иловых картах и

**Я.И. Вайсман\***,  
доктор медицинских наук, профессор,  
заведующий кафедрой Охраны окружающей среды,  
Пермский государственный технический университет

**И.С. Глушанкова**,  
доктор технических наук, профессор  
кафедры Охраны окружающей среды,  
Пермский государственный технический университет

илонакопителях, где в течение длительного времени протекает биодеградация отходов.

Такой метод не отвечает современным экологическим и технологическим требованиям, приводит к заделживанию значительных земельных ресурсов, сопровождается экологическими рисками загрязнения подземных вод в зоне влияния мест складирования, а также приводит к невозможной потере энергетического потенциала отхода. При этом в Российской Федерации слабо развита индустрия вторичного использования и переработки. На сегодняшний день практически отсутствуют отвечающие современным требованиям полигоны для размещения промышленных отходов.

В странах Европейского сообщества существует общий порядок применения осадков сточных вод в сельском хозяйстве, регламентированный Директивой ЕС от 12 июня 1986 г.

\* Адрес для корреспонденции: [eco@cpl.pstu.ac.ru](mailto:eco@cpl.pstu.ac.ru)

№ 86/278/EWG. Однако ИАИ, формирующийся на нефтеперерабатывающих заводах, концентрирует в себе все основные загрязнители сточных вод (осадки сточных вод, ОСВ), к которым относятся эмульгаторы, ПАВ, нефтепродукты, различные примеси, которые вследствие их высокой токсичности принадлежат, по данным ЮНЕСКО, к числу десяти наиболее опасных загрязнителей окружающей среды [1]. Особую опасность представляют хлор- и серосодержащие соединения и металл-органические соединения, относящиеся, как правило, к суперэко-токсикантам, что ограничивает возможность использования ИАИ в качестве удобрений или технических грунтов. Применение ОСВ в качестве органических удобрений или технических грунтов представляется возможным после предварительной обработки, обеззараживания и дегельминтизации или реагентной детоксикации с получением утилизируемого продукта – органоминеральным компостам. Однако в РФ использование ОСВ в качестве удобрений строго ограничено и допускается только после установления класса опасности (токсичности) в соответствии с действующими нормативными документами [СП 2.1.7.1386-03; ГОСТ 17.4.3.07-2001].

Проблема утилизации ОСВ нефтеперерабатывающих предприятий альтернативными экологически безопасными методами является актуальной.

Анализ научно-технической информации и зарубежного опыта по исследуемой проблеме показал, что при утилизации нефтесодержащих отходов отдается предпочтение термическим методам переработки, позволяющим наиболее полно использовать ресурсный и энергетический потенциал отходов,

**М.С. Дьяков,**  
кандидат технических наук, доцент кафедры Охраны окружающей среды, Пермский государственный технический университет

**М.Б. Ходяшев,**  
кандидат технических наук, докторант кафедры Охраны окружающей среды, Пермский государственный технический университет

который при сложившейся практике утилизации ОСВ практически не используется [2-9]. Исследования, проведенные Карелиным Я.А., Туровским И.С., Евлевичем А.З., Peter Recovery, Ronald E. Nichols, Alan M. Levine, [3,4,8] показали возможность использования для утилизации ИАИ метода пиролиза, но способ не нашел широкого практического внедрения, что связано с недостаточной теоретической и технологической его проработкой, а также токсичностью образующихся продуктов.

Известны способы переработки осадков биологических очистных сооружений посредством пиролиза в присутствии реагентов с получением сорбентов [5-7].

Недостатком способа является образование в процессе пиролиза токсичных газов, что приводит к необходимости применения сложных, трудо- и ресурсозатратных технологий очистки газовых выбросов (серо- и хлорсодержащие и хлорорганические соединения) и размещению твердых продуктов переработки, которые при термической утилизации концентрируют в себе тяжелые металлы, что ограничивает области его использования.

Проблема разработки экологически безопасного способа обезвреживания ИАИ нефтеперерабатывающих предприятий актуальна и требует решения.

Целью настоящего исследования является разработка экологически безопасной технологии термической утилизации ИАИ биохимических очистных сооружений нефтеперерабатывающих предприятий, обеспечивающей минимизацию антропогенного воздействия на объекты окружающей среды, включающей предварительную обработку (детоксикацию) и термическую деструкцию ИАИ.



## Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран ИАИ биохимических очистных сооружений нефтеперерабатывающих предприятий (на примере образцов ИАИ биохимических очистных сооружений типичного представителя нефтеперерабатывающего комплекса ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» – одного из крупнейших нефтеперерабатывающих предприятий топливно-масляного профиля России). Предприятие характеризуется развитой технологической культурой и проведением конструктивной экологической политики, внедряются передовые технологии очистки сточных вод и утилизации отходов. Основные производства имеют централизованные или собственные водооборотные системы, способствующие снижению уровня водопотребления.

Для проведения экспериментов были отобраны усредненные обезвоженные образцы ИАИ с влажностью 87 %.

Анализ химического состава образцов ИАИ проводился в аккредитованных лабораториях, отбор проб, их анализ и обработка результатов осуществлялись по стандартным методикам.

### *Методики исследования и аппаратное оформление*

Для решения поставленных в работе задач был использован комплекс современных методов экспериментального исследования, включающий проведение натурных, лабораторных, расчетных, экспериментальных и статистических методов исследований.

Анализ химического состава и физико-химических свойств ИАИ



Для определения химического состава и физико-химических свойств ИАИ были отобраны усредненные пробы обезвоженного ИАИ сооружений биохимической очистки сточных вод и проведен их анализ по стандартным методикам. Отбор проб для физико-химического анализа образцов ИАИ осуществлялся согласно ГОСТам 17.4.4.02-84; 12071-84; 28168-89. Химический состав, физико-химические свойства образцов ИАИ определяли по стандартным методикам, разработанным для химического анализа почвенных образцов. Исследования проводились в лаборатории кафедры охраны окружающей среды ПГТУ (испытательный лабораторный центр).

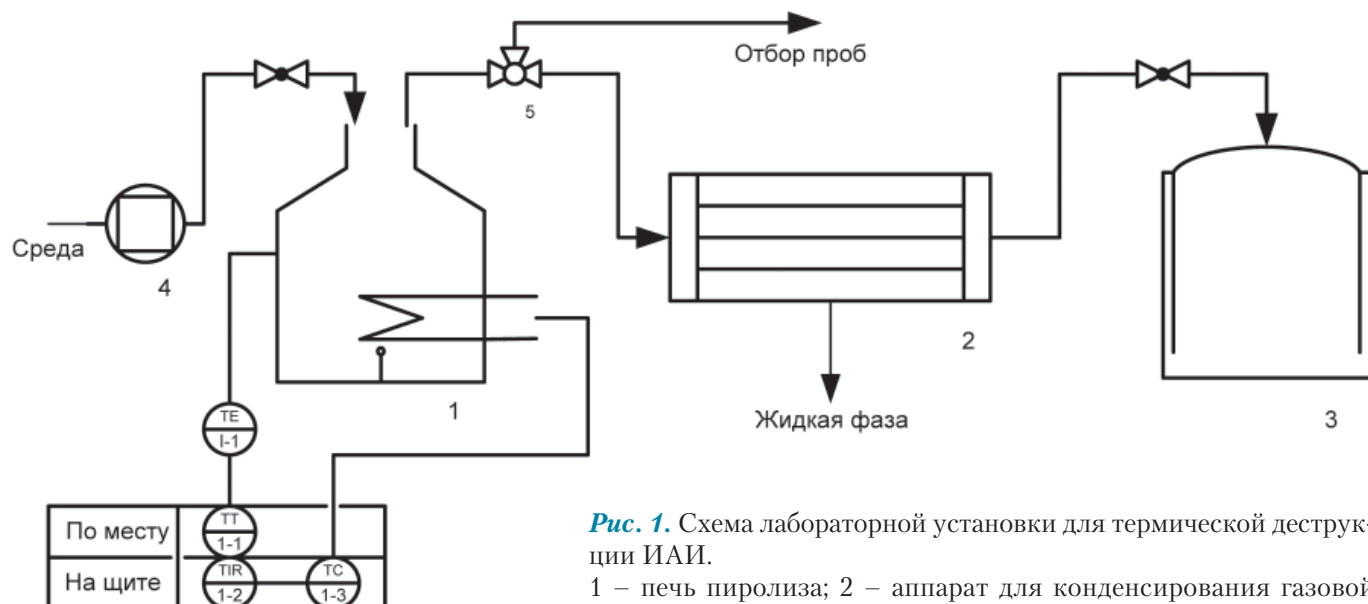
Определение содержания ионов тяжелых металлов (ТМ) проводили в соответствии с ПНДФ 14.1:2.4.135-98; ПНДФ 14.1:2.50-96. Содержание ионов ТМ в образцах ИАИ, пиролизатах (органиноминеральной композиции) и золе определяли в валовой форме. Для определения валового содержания ТМ в образцах навеску высушенного в сушильном шкафу ИАИ при температуре  $105 \pm 5$  °С до постоянной массы растворяли в концентрированной азотной кислоте в соотношении Т:Ж = 1:10. После завершения реакции озоления (24 ч) пробу отфильтровывали через фильтр Шотта и в фильтрате определяли содержание ионов ТМ методом атомно-эмиссионной спектроскопии по стандартным методикам.

### *Исследование продуктов, образующихся при термической деструкции образцов ИАИ*

Для исследования закономерностей процессов термической деструкции образцов ИАИ были использованы методы термического анализа: дифференциально-термический анализ, термогравиметрия. Пиролиз образцов ИАИ производился на термогравиметрическом анализаторе NETZSCH STA 449C Jupiter, при скорости нагрева 10 град/мин в интервале температур 25-800 °С. В качестве эталонного образца использовали активный оксид алюминия. Навеска образца, подвергающегося термической деструкции, составила 27 мг. В качестве инертного носителя использовался газ аргон. Чтобы обеспечить воспроизводимость и точность анализа, были выполнены повторные испытания.

Для комплексной оценки и исследования свойств образующихся продуктов пиролиза была разработана лабораторная установка, позволяющая проводить нагрев образца в лабораторной печи в среде диоксида углерода, конденсировать выделяющиеся при деструкции органические вещества и концентрировать отходящие газы. Лабораторная установка представлена на *рис. 1*.





**Рис. 1.** Схема лабораторной установки для термической деструкции ИАИ.

1 – печь пиролиза; 2 – аппарат для конденсирования газовой фазы; 3 – сборник неконденсирующихся газов; 4 – компрессор; 5 – трехходовой вентиль.

Установка состоит из лабораторной печи объемом 100 см<sup>3</sup> с установленной в центре термопарой, позволяющей контролировать температуру образца в интервале температур от 20 °С до 800 °С, холодильника для охлаждения газов, конденсатора жидкой фазы и приемника для неконденсируемых газов. Скорость нагрева материала регулируется подаваемым напряжением. В лабораторную печь через одну трубку подается среда, в которой производится пиролиз, а через другую трубку удаляются вода и газы пиролиза. Пиролиз может проводиться также в среде собственных газов. Газы пиролиза пропускаются через холодильник, где происходит сжижение части газов, а остальные в газообразной форме собираются в специальной емкости.

#### Исследования по детоксикации ИАИ

1 дм<sup>3</sup> сгущенного избыточного активного ила (влажность 95 %) обрабатывался негашеной известью (СаО), доза которого варьировалась от 0,5 до 5 частей реагента на 100 частей ИАИ. Полученная смесь перемешивалась в течение 3 ч, затем подвергалась обезвоживанию – центрифугированию. Эффективность детоксикации образцов ИАИ оценивали по остаточному содержанию ТМ в подвижной форме в сухом веществе твердой фазы. Влияние дозы реагента на водоотдачу определяли по остаточной влажности образцов.

#### Анализ газовой фазы

Образующиеся в процессе пиролиза газы направлялись в ИК-Фурье спектрометр Bruker Optics. Исследования ИК-спектров прово-

дились в области частот (4400-400 см<sup>-1</sup>). Регистрация и идентификация ИК-спектров осуществлялась при помощи лицензированного программного обеспечения (рис. 1).

### Результаты и их обсуждение

Основные физико-химические характеристики и химический состав ИАИ, образующегося при очистке сточных вод нефтехимического производства, представлены в *табл. 1*.

ИАИ представляет собой сложный органо-минеральный комплекс, органическая часть которого (58–60 % в пересчете на сухое вещество) представлена клетками микроорганизмов с адсорбированными на их поверх-



**Таблица 1**

Основные физико-химические характеристики и химический состав ИАИ, образующегося при очистке сточных вод нефтехимических производств

Физико-химические характеристики ИАИ		Содержание тяжелых металлов в валовой форме	
Показатели	Значение показателя	Показатели	Значение показателя, мг/кг сух. обр.
Влажность	85 – 87,15	Железо	12000-15000
Массовая доля органических веществ, %	62-66	Кадмий	11,2-12,1
Массовая доля золы, %	34-38	Медь	200-230
Массовая доля общего азота, %	5,5-5,8	Марганец	900-950
Массовая доля общего фосфора (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), %	5,2-5,6	Мышьяк	6,0-8,0
pH солевой вытяжки	6,8-6,9	Никель	75-77
pH водной вытяжки	6,5-6,6	Ртуть	0,830-0,954
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/кг	400-410	Свинец	34,7-36,9
Хлорид-ион, мг/кг	10000-10500	Хром	305-310
ХПК водной вытяжки (1:5) мг O <sub>2</sub> /л	3000-3500	Цинк	870-917
Содержание серы, мг/кг	4000-4500		
Нефтепродукты, мг/кг	140-180		
Кремний, мг/кг	8900-15600		
Алюминий	14000-17000		
Кальций	7333-8257		

**Таблица 2**

Термические характеристики образцов ИАИ

Наименование образца	Интервал температуры, °С	Потеря массы, %	Интервал температуры, °С	Потеря массы, %	Интервал температуры, °С	Потеря массы, %
Среда – аргон						
ИАИ влажность 8 5%	20-215	80,3	215-490	10,7	490-710	2,4
ИАИ сухой	20-190	19,5	190-450	43,8	600-740	11,5

ности и частично окисленными загрязняющими веществами сточных вод предприятия, азот- и фосфорсодержащими соединениями. Основными компонентами минеральной части ИАИ являются оксид кремния, оксид алюминия, оксид железа и фосфор, который может находиться в образцах ИАИ в виде малорастворимых фосфатов ТМ, а также кальций. Содержание органического углерода в ИАИ (более 60 %) свидетельствует о высоком энергетическом потенциале последнего, что необходимо учитывать при разработке методов его переработки и утилизации. Для определения оптимальных технологических параметров процесса деструкции ИАИ были проведены термогравиметрические исследования. При нагреве образца регистрировали интегральную (TG) и дифференциальную (DTG) кривые потери массы в зависимости от температуры, а также дифференциальную (DTA) кривую тепловых эффектов в сравнении с эталонным образцом.

Анализ дериватограмм образцов ИАИ, полученных в среде аргона, показал, что процесс разложения происходит в три этапа [10-11]:

- ◆ на первом этапе (до 20-215 °С) происходит удаление воды и низкокипящих органических соединений. Потеря массы составляет 80-81 %;
- ◆ на втором этапе (215-490 °С с максимумом при 310 °С) удаляются органические соединения, способные конденсироваться при охлаждении, потеря массы составляет 10,7 %;
- ◆ на третьем этапе (490-710 °С с максимумом при 670 °С) происходит разложение органической части ИАИ с выделением водорода, СО, СО<sub>2</sub> и отложением пироуглерода; потеря массы составляет 2,4 %.

Основные этапы термической деструкции образцов ИАИ (влажность 87 %) в инертной среде представлены в *табл. 2*.

Проведенный термогравиметрический анализ образцов ИАИ в среде инертного газа позволил установить температурный режим

термодеструкции отхода. Полное разложение достигается в низкотемпературном диапазоне  $520 \pm 10$  °С, при этом выход твердого остатка (органоминеральной композиции) составляет 7-8 %.

Общая потеря массы образца составляет 92 % при температуре 800 °С, при этом 80-81 % приходится на первый этап деструкции, что связано с процессом обезвоживания ИАИ (сушкой); данный процесс является наиболее энергоемким. Для повышения эффективности процесса деструкции ИАИ и снижения энергопотребления целесообразно проводить предварительное обезвоживание ИАИ механическими, термическими или комбинированными методами.

Для определения областей применения продуктов, образующихся при термической деструкции ИАИ в инертной среде, а также меры и степени воздействия, на объекты окружающей среды, были проведены их комплексные исследования. Для анализа продуктов пиролиза были наработаны опытные партии образцов на разработанной лабораторной установке (рис. 1). Для этого исследуемые образцы ИАИ подвергались сушке и последующему пиролизу при температуре  $520 \pm 10$  °С, затем образующиеся пиролизные газы конденсировали при охлаждении, а неконденсируемую часть собирали в приемник для неконденсируемых газов.

#### Анализ результатов исследования продуктов, образующихся при пиролизе образцов ИАИ

На основании полученных результатов рассчитан материальный баланс процесса сушки и пиролиза (на 1 кг ИАИ): влага – 79 г, конденсируемая фракция – 10,8 г, неконденсируемые газы – 2,1 г, органоминеральная композиция – 8,1 г

Хромато-масс-спектрографический анализ состава жидкой фазы показал, что конденсат представляет собой фракцию углеводов с температурой кипения 200–440 °С. Известно, что углеводороды с температурой кипения до 400 °С ( $C_{12}$ – $C_{22}$ ) могут быть использованы в качестве котельного топлива или возвращаться в технологический цикл переработки нефти. По литературным данным теплотворная способность топлива, содержащего углеводороды с температурой кипения 200-400 °С, составляет 35-40 кДж/г [3].

Газообразные неконденсируемые продукты пиролиза имеют следующий состав, %:

CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
40	20,0	20,0	6,0	3,0	7,0	4,0	2,5

Такой газ можно также использовать в самом процессе термодесорбции для поддержания температуры в печи пиролиза и повышения автотермичности процесса. Горячие неконденсируемые газы пиролиза имеют теплотворную способность 44000 кДж/кг.

Основным продуктом пиролиза ИАИ является органоминеральная композиция, представляющая собой крупнодисперсный материал черного цвета, содержащий пироуглерод и минеральную составляющую. Минеральная часть композиции представлена оксидами алюминия и кремния (22 % и 25 %, соответственно).

Результаты анализа по содержанию ТМ в органоминеральной композиции представлены в табл. 3.

В свою очередь, термические методы переработки ИАИ позволяют значительно снижать объем отхода, но способствуют концентрации ТМ в единице массы ИАИ, что ограничивает области использования продуктов его переработки.

Известно, что ИАИ, образующийся при биохимической очистке промышленных сточных вод, способен к аккумуляции ТМ в виде малорастворимых фосфатов и сульфидов, а также в виде комплексных органических соединений с аминокислотами белков и прогуминовыми соединениями, содержащимися в образцах ИАИ [12].

Кроме того, высокое содержание серо- и хлорсодержащих соединений в исходных образцах ИАИ при утилизации термическими методами способствует образованию токсичных газообразных выбросов. Для их нейтрализации необходима сложная многоступенчатая технология очистки, которая требует значительных капиталовложений

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов (валовая форма) в органоминеральной композиции, полученной при пиролизе ИАИ

Микрокомпоненты	Содержание, мг/кг	ПДК для суглинистых кислых почв
Медь	101,8±18,3	55
Свинец	85,5±12,8	32
Кадмий	14,8±5,6	24
Цинк	2724±299,5	1000
Никель	119±17,9	50
Кобальт	25,8±3,6	50
Марганец	1075±75,3	1000
Хром	64,9±9,1	30
Ртуть	<0,02	25
Нефтепродукты	95,0±20,1	-

в размере 2/3 от суммарных капитальных затрат на создание технологии утилизации отхода [13]. Поэтому разработка способа подготовки ИАИ к термической деструкции является задачей, требующей решения.

Анализ научно-технической информации по проблеме обезвреживания и детоксикации ИАИ показал, что для этих целей используются малорастворимые кальцийсодержащие соединения (карбонат кальция (мел),  $\text{CaSO}_4$  (гипс) и  $\text{CaO}$  (негашеная известь)), что объясняется способностью ионов кальция замещать ионы тяжелых металлов. Также известен эффект повышенной водоотдачи ИАИ в присутствии кальцийсодержащих реагентов [14-16].

Доза кальцийсодержащего материала зависит от физико-химических свойств ИАИ. Для определения оптимальной дозы кальцийсодержащего реагента нами исследовано влияние концентрации реагента на эффективность детоксикации ИАИ. Эффективность детоксикации образцов ИАИ оценивали по остаточному содержанию ТМ (в валовой форме) в обработанном образце. Влияние дозы реагента на водоотдачу определяли по остаточной влажности образцов. В табл. 4 представлены результаты по обработке образцов ИАИ с влажностью 95 % оксидом кальция.

Как видно из представленных данных (табл. 4.), наблюдается зависимость эффективности извлечения ТМ с переходом в водную фазу из образцов от дозы кальцийсодержащего реагента. Оптимальной является доза 1,0-2,5 %. Увеличение концентрации реагента не приводит к значительному увеличению эффективности процесса.

При массовом соотношении кальцийсодержащий реагент:осадок сточных вод менее 0,5 (в пересчете на  $\text{CaO}$ ) не происходит необходимого подщелачивания смеси и полного связывания серо- и хлорсодержащих соединений, степень детоксикации осадков составляет менее 40 %. Увеличение массового соотношения кальцийсодержащий реагент:

**Таблица 4**

Содержание тяжелых металлов после обработки образцов  $\text{CaO}$

Массовое соотношение $\text{CaO} : \text{ИАИ}$	рН водной вытяжки	Содержание металлов в валовой форме мг/кг				
		Cu	Pb	Cd	Zn	Cr
Исходный образец	5,0	200	34,7	11,3	700	305
0,5:100	8,2	155	27,8	8,5	520,5	258,0
1:100	8,7	138	20,5	7,7	483	175,0
1,5:100	10	120	12,5	5,9	324	96
2:100	11	115	10,9	4,8	295,2	80

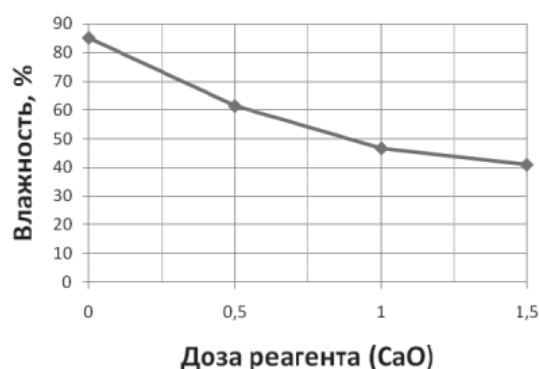
**Ключевые слова:**

избыточный активный ил, детоксикация, термогравиметрические исследования, пиролиз

осадок сточных вод более двух не приводит к дальнейшему снижению концентрации ионов ТМ в обрабатываемой смеси и экономически нецелесообразно.

Таким образом, предварительная обработка ИАИ оксидом кальция в соотношении 1:100 позволяет снизить в нем содержание ТМ на 60-70 % и повысить водоотдачу. Влажный ИАИ представляет собой сложную агрегативно устойчивую систему. По механическому составу ИАИ относится к тонким суспензиям, состоящим на 98 % по массе из частиц размерами меньше 1 мм. Известно, что введение электролитов в коллоидные системы приводит к разрушению их стабильности и протеканию процессов коагуляции. Этим явлением можно объяснить повышение водоотдачи ИАИ в присутствии кальцийсодержащих реагентов.

Зависимость эффективности водоотдачи от дозы кальцийсодержащего реагента представлена на рис. 2.

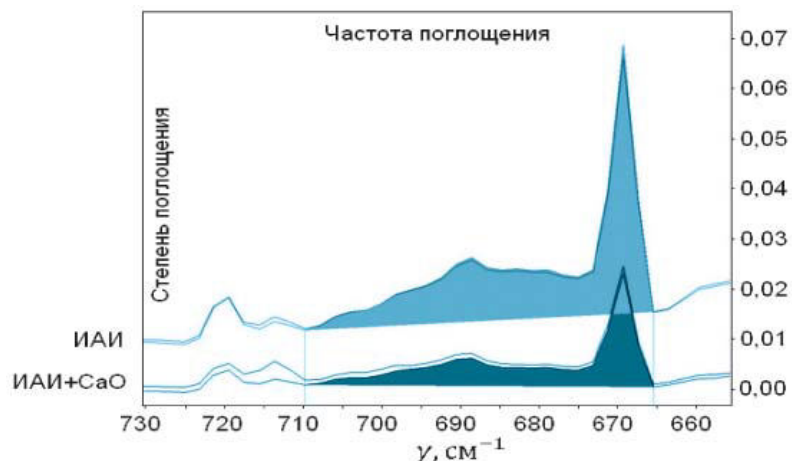


**Рис. 2.** Эффективность обезвреживания избыточного активного ила.

На основании проведенных исследований разработан способ подготовки ИАИ к термической деструкции, включающий предварительную обработку ИАИ кальцийсодержащими реагентами с последующим его обезвреживанием центрифугированием до влажности 25 %.

Для определения влияния кальцийсодержащего препарата на протекание процессов термической деструкции ИАИ проведены термогравиметрические исследования двух образцов ИАИ: 1 – образец, предварительно обработанный оксидом кальция при соотношении 1:100, отцентрифугированный до влажности 25 % и высушенный при 105 °С до постоянной массы; образец 2 – обезвреженный ИАИ (влажность 85 %), высушенный при 105 °С до постоянной массы.

Сравнение дериватограмм, полученных при термической обработке образцов в среде аргона, показало, что процесс деструкции, интервалы и пики разложения практически



**Рис. 3.** ИК-спектры серо- и хлорсодержащих соединений в пиролизных газах.

не зависят от присутствия реагента. Процесс также протекает в три этапа. Таким образом, с добавлением СаО в количестве 1 % по массе практически не меняет характер разложения образца. В присутствии СаО увеличивается выход твердого остатка (10 % от массы образца), что можно объяснить образованием сульфидов и хлоридов кальция.

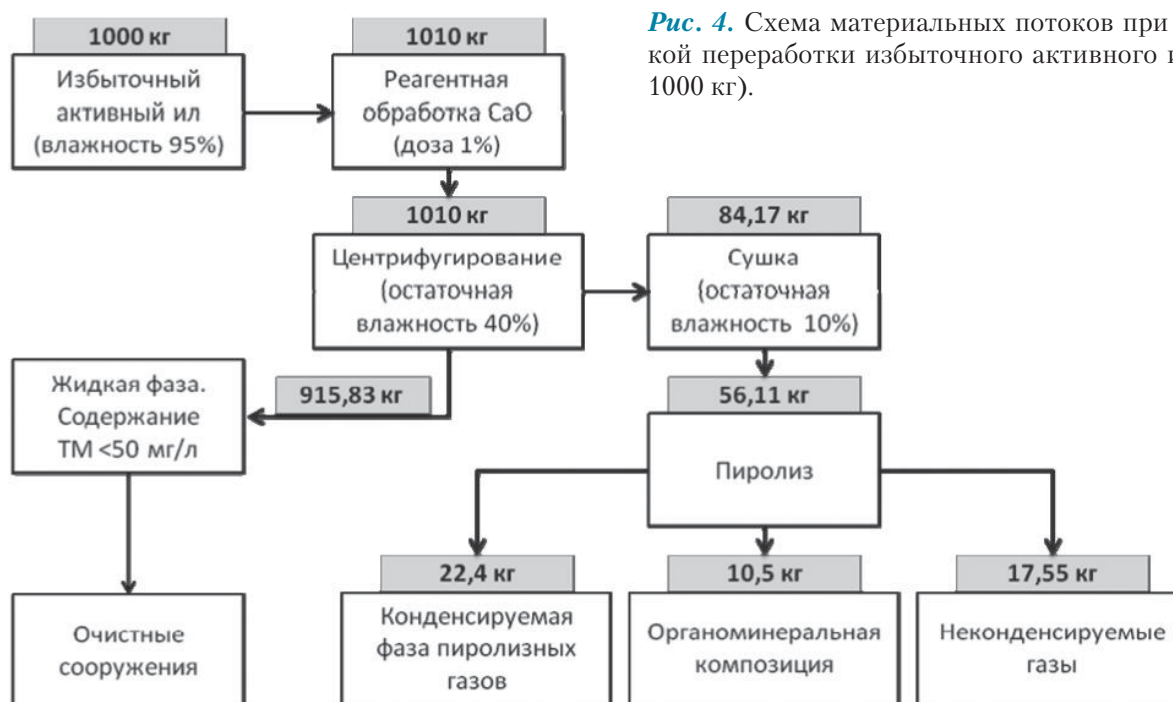
Нами было сделано предположение, что избыточное количество оксида кальция в образце ИАИ будет способствовать связыванию серо- и хлорсодержащих соединения в прочные комплексы, не подверженные разложению в условиях низкотемпературного пиролиза.

Для определения влияния предварительной обработки ИАИ на состав образующихся пиролизных газов был исследован химичес-

кий состав отходящих газов методом ИК-спектроскопии (спектрометр Bruker Optics) с Фурье-преобразованием и проведен сравнительный анализ спектров пиролизных газов необработанного образца ИАИ и образца, обработанного оксидом кальция (рис. 3) [17].

Установлено, что в ИК-спектрах пиролизных газов имеется широкая интенсивная полоса поглощения (п.п.) валентных колебаний серо- и хлорсодержащих соединений различной природы в области  $<800 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение спектров ИАИ и ИАИ+СаО показывает, что после обработки ИАИ оксидом кальция снижаются интенсивность полос поглощения (на 58,4 %) в области частот  $<800 \text{ см}^{-1}$ , а также в области валентных и деформационных колебаний. Это свидетельствует о том, что в присутствии ионов кальция происходит связывание серо- и хлорсодержащих соединений в прочные комплексы, не подверженные разрушению в условиях низкотемпературного пиролиза. Расчеты показали, что реагентная обработка образцов перед термической деструкцией в 60 раз снижает содержание токсичных соединений в пиролизных газах (на 95-97 %).

Таким образом, предварительная обработка ИАИ кальцийсодержащими реагентами позволяет увеличить водоотдачу образцов при обезвоживании, значительно снизить содержание в них ионов ТМ и при термической деструкции ИАИ обеспечить снижение выбросов токсичных газов – сероводорода, хлороводорода и хлорсодержащих органических соединений.



**Рис. 4.** Схема материальных потоков при термической переработке избыточного активного ила (масса 1000 кг).

**Таблица 5**

Физико-химические характеристики органоминеральной композиции

Показатель	Единицы измерения	Значение показателя
Содержание пироуглерода в ОМК	%	40-45
Минеральная часть	%	55-60
Основная фракция	мм	5-10
Насыпная плотность	г/дм <sup>3</sup>	385
Механическая прочность на истирание	%	50

На основании проведенных укрупненных лабораторных исследований был посчитан материальный баланс (рис. 4).

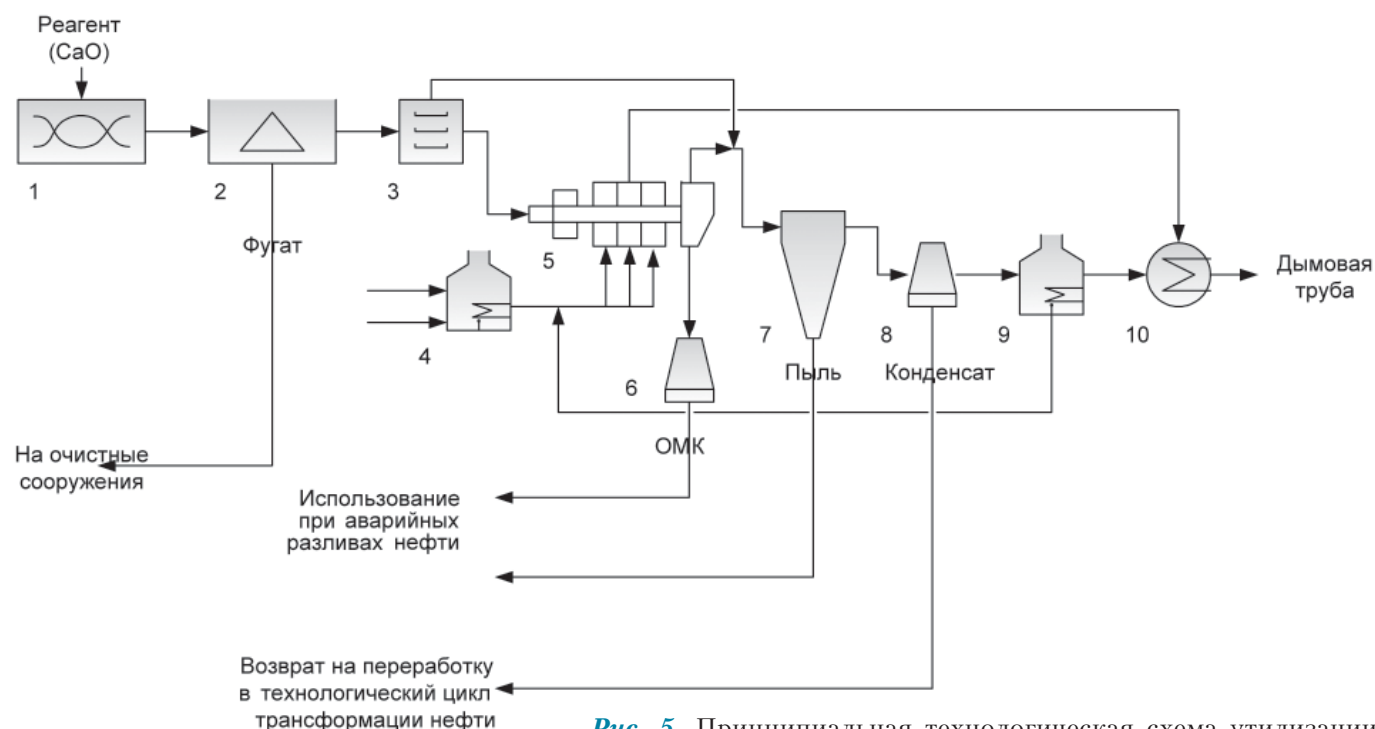
Для обоснования областей применения полученных образцов органоминеральной композиции (ОМК), относящейся к четвертому классу опасности, был исследован химический состав, основные физико-химические характеристики и определен класс опасности материала расчетным методом и на основании расширенных экспериментов с использованием биотестирования. Основные физико-химические характеристики ОМК, образующейся при низкотемпературном пиролизе ИАИ биохимических очистных сооружений нефтеперерабатывающих заводов, представлены в табл. 5.

Значительное содержание пироуглерода в исследуемых образцах ОМК позволило предположить наличие у них сорбционных свойств.

На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема (рис. 5), позволяющая эффективно использовать энергетический потенциал отходов и обеспечивающая экологическую безопасность образующихся в результате термической деструкции продуктов.

Согласно представленной технологической схеме (рис. 5) ИАИ с биохимических очистных сооружений (влажность 95 %) подается в смеситель, где происходит его смешение с оксидом кальция в соотношении 100:1. Следующим этапом является его обезвоживание механическими методами (центрифугирование) до влажности 25 %. Фугат, содержащий ТМ, возвращается на стадию биохимической очистки сточных вод или же подвергается обработке для выделения ТМ в виде малорастворимых соединений. Обработанный кальцийсодержащими реагентами и обезвоженный ИАИ поступает в печь пиролиза ретортного типа.

Пиролизные газы, образующиеся в результате термической деструкции ИАИ, поступают в конденсатор, где при охлаждении происходит выделение водяного пара и жидкой фазы – нефтеподобной пиролизной смолы, которая может быть возвращена на стадию пере-



**Рис. 5.** Принципиальная технологическая схема утилизации ИАИ с предварительной детоксикацией.

1 – смеситель; 2 – центрифуга; 3 – сушилка; 4 – камера сгорания; 5 – печь пиролиза; 6 – холодильник; 7 – циклон; 8 – башенный охладитель; 9 – камера сгорания; 10 – теплообменник.

работки нефти или использована в качестве топочного мазута марки М100.

Неконденсируемые газы пиролиза направляются в камеру сгорания, где происходит их дожигание при температуре 1000-1100 °С и используются для обогрева печи пиролиза. Использование тепла пиролизных газов позволяет проводить процесс утилизации ИАИ в автотермическом режиме. Проведенные предварительные расчеты показали, что на собственные энергетические нужды технологического процесса затрачивается от 30 до 60 % полученных при этом энергоносителей.

## Заключение

**А**нализ химического состава образцов ИАИ показал, что они характеризуются высокой концентрацией серо- и хлорсодержащих соединений, ионов ТМ, что необходимо учитывать при разработке технологий их утилизации.

Для снижения экологической опасности процесса низкотемпературного пиролиза ИАИ, образующегося при биохимической очистке нефтесодержащих сточных вод, необходимо проводить предварительную детоксикацию ИАИ с последующим пиролизом.

Разработан способ, позволяющий снизить экологическую нагрузку при термическом обезвреживании ИАИ, включающий предварительную обработку ИАИ с влажностью 95-97 % кальцийсодержащими реагентами для извлечения ТМ, центрифугирование, сушку и пиролиз при температуре 450-550 °С. Термическая деструкция ИАИ в присутствии ионов кальция

позволяет снизить эмиссию серо- и хлорсодержащих соединений в 60 раз.

Установлено, что содержащиеся в перерабатываемых отходах силикатные композиции и ионы ТМ катализируют процесс пиролиза и позволяют значительно снизить время протекания процесса (до 30-40 мин.).

Расчет теплового баланса процесса пиролиза позволил установить возможность его проведения в автотермическом режиме. При этом часть образующихся неконденсируемых пиролизных газов может быть использована для поддержания необходимой температуры в печи пиролиза.

Проведение процесса пиролиза в указанном режиме и наличие остаточной влаги (до 25 %) способствует протеканию процессов активации пироуглерода парами воды, что позволяет получить продукт – органоминеральную композицию, обладающую сорбционными свойствами.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные технологические параметры процесса пиролиза с получением товарных продуктов – жидкой фракции пиролизных газов, представляющей собой среднекалорийное котельное топливо, неконденсируемых пиролизных газов и органоминеральной композиции.

## Литература

1. <http://www.unesco.org/new/en/unesco/>
2. Бернадинер М.Н. Термическое обезвреживание промышленных органических отходов / М.Н. Бернадинер, В.В. Жижин, В.В. Иванов // Экология и промышленность России, 2000. № 4. С. 17-21





3. Туровский И.С. Обработка осадков сточных вод. М.: Стройиздат, 1986. 256 с.
4. Евилевич А.З. Утилизация осадков сточных вод. Л.: Стройиздат, 1988. 247 с.
5. Покровская Е.В. Утилизация осадков сточных вод / Покровская Е.В., Сергеева Т.Н. // Экология и промышленность России. Июнь, 2005. С. 23-25.
6. Утилизация осадка сточных вод с точки зрения охраны почв от загрязнения. Klarschlammverwertung im Sinne des Bodenschutzes Kommsnatwirtschft 2001, № 9, С. 553-554.
7. Weltweit einzigartige Technologie // Wassertechn. 1998. № 45. P. 46.
8. D. Choudhury. Non-isothermal thermogravimetric pyrolysis kinetics of waste petroleum refinery sludge by isoconversional approach / D. Choudhury, R. C. Borah, R. L. Goswamee, H. P. Sharmah, P. G. Rao // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007. V. 89 № 3 P. 965-970.

9. Oskar R.Zaborsky., Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels, Plenum Press, New York and London, 1981. 366 p.
10. Q-дериватограф. Инструкция по эксплуатации. Будапешт: Венгерский оптический завод. 1976. 91 с.
11. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1979, 526 с.
12. Зыкова И.В.. Извлечение тяжелых металлов из активного ила /Зыкова И.В., Панов В.П., Петухова Е.А., Дадаева А.Р // Экология и промышленность России. 2004. № 11. С. 34–35.
13. Seifert W., Buttker V. Betriebserfahrungen bei der Klarschlammvergasung //Chem.-Ing.-Techn. – 1996. – 68. – № 9. – S. 1070.
14. Трубникова Л.И. Неорганические токсиканты в избыточном иле предприятий нефтехимии // Экология и промышленность России, октябрь 2002. № 10, С 34-35.
15. Панов В.П. О возможности извлечения ионов тяжелых металлов из избыточного активного ила при нормальных температурах /Панов В.П., Зыкова И.В., Алексеева Е.А. // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 11. С. 1901–1904.
16. Sharp T.R. Method of solidifying oil field waste // Pat. 5430237 (USA). Priority 13.09.1994. Published 4.07.1995.
17. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений./ Под ред. Пентина Ю.А., М.: МИР, 1966.



Ya.I.Vaysman, I.S. Glushankova, M.S. Dyakov, M.B. Khodyashev

## SEWAGE SLUDGE RECOVERING AT BIOCHEMICAL TREATMENT FACILITIES AS PROCESS OF MAKING CARBON-BEARING ADSORBENTS

Physicochemical properties and chemical composition of surplus activated sludge are represented. Main characteristics of sample thermal decomposition were determined by thermo-gravimetric analysis in the inert atmosphere. Conditions under which

detoxification process may take place have been fixed. Sludge recovering in the presence of calcium - containing product was investigated. Calcium oxide treatment of activated sludge was shown to decrease toxicity of solid products and to lower

concentration of sulphur- and chlorine-containing products in exhaust gases.

**Key words:** surplus activated sludge, detoxification, thermo-gravimetric analysis, pyrolysis



# Применение метода ИМПУЛЬСНОЙ ПЕРЕПОЛЮСОВКИ для снижения концентрационной ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕМБРАН в процессе **ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА**

**Рассмотрен метод импульсной переполюсовки в процессе электродиализа как один из наиболее эффективных безреагентных способов решения проблемы осадкообразования. Найдены токовые режимы проведения процесса, при которых применение реверсного электродиализа будет оставаться технологически и экономически выгодным. Представлена общая математическая постановка задачи, справедливая в произвольной многоионной мембранной системе. Проведена верификация построенного теоретического описания с использованием экспериментальных данных, а также данных, известных из литературы.**



## Введение

**Т**рудности создания эффективных электромембранных методов переработки сточных вод в первую очередь связаны с осадкообразованием на поверхности мембран в растворе секции концентрирования электродиализатора.

Естественная «склонность» к образованию осадков, блокирующих мембраны, усугубляется наложением электрического тока, промотирующего осадкообразование.

◆ Осадки образуются преимущественно на анионообменных мембранах;

◆ Кальцификация типична и протекает в две стадии. Вначале образуется рыхлый налет, который со временем «цементируется» и приобретает «состояние камня».

На стадии рыхлого налета отложения с мембран легко удаляются водой или слабым раствором соляной кислоты. Если эта стадия упущена, удаление отложений представляет значительные трудности. В некоторых слу-

**Е.С. Гуляева\***,  
аспирант  
Московского  
государственного  
университета  
инженерной экологии

**М.Г. Беренгартен**,  
кандидат химических  
наук, профессор,  
проректор,  
заведующий  
кафедрой ЮНЕСКО  
Техника экологически  
чистых производств  
Московского  
государственного  
университета  
инженерной экологии

чаях цементированный налет не удаляется даже при суточной циркуляции 5 %-го раствора соляной кислоты и наложении тока. Для получения необходимого результата требуется ручная обработка мембран щетками в кислотном растворе [1].

Существуют три принципиальных способа обработки воды перед электродиализом для удаления компонентов карбонатного осадка:

- ◆ Реагентный (содовый или известковый)
- ◆ Электрохимический
- ◆ Ионообменный

Реагентная обработка требует развитых систем, значительных капитальных затрат и вводит в процесс дополнительные ионы. Электрохимическая технология требует значительных эксплуатационных и капитальных затрат. Предварительное ионообменное умягчение перед электродиализом примени-

\* Адрес для корреспонденции: [egulyaeva@mail.ru](mailto:egulyaeva@mail.ru)

мо только для водных растворов с небольшой жесткостью и может быть обосновано только для теплоэнергетики [2]. Все эти технологии требуют завоза реагентов или дополнительного оборудования для производства щелочи, соды и кислоты, что существенно усложняет процесс обработки воды.

В этой связи особый интерес представляет разработка технологии электродиализного опреснения без предварительного умягчения.

Одним из эффективных методов борьбы с осадкообразованием является реверсный электродиализ. Реверсный электролиз относится к перспективным методам электрообработки водных сред [3, 4]. Путем варьирования формой, амплитудой и частотой тока (либо потенциалом) можно управлять электрохимическим процессом электродиализа [5]. Использование реверсных режимов электродиализа эффективно для предотвращения отложений на мембранах соединений, способных образовывать пересыщенные растворы. Если время задержки кристаллизации осадка из пересыщенного раствора у отдающей поверхности мембраны не превышает времени подачи прямого тока, то последующее переключение полярности тока позволяет снизить локальное пересыщение раствора, предотвратив кристаллизацию осадка на мембране.

Проведенный анализ литературы показывает, что теоретические и экспериментальные оценки времени протекания прямого и обратного импульса, а также значения плотностей тока в этих импульсах отсутствуют.

## Результаты и их обсуждение

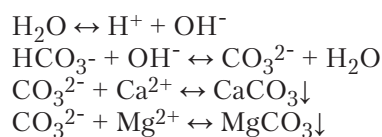
**Р**еверсный электродиализ. Необходимым условием вовлечения ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в перенос через мембрану, находящуюся в растворе соли с нейтральным значением pH, является наступление предельного состояния в мембранной системе [6]. Это состояние достигается на межфазной границе, по разные стороны которой числа переноса ионов соли имеют разные значения. Прохождение электрического тока через мембранную систему вызывает изменение концентраций ионов соли на межфазной границе, а также в прилегающих к ней областях вследствие различия чисел переноса ионов в соседних фазах.

По современным представлениям в мембранной системе вблизи предельного тока концентрация электролита на межфазной границе снижается не до нуля, а достигает значений  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  М, снижаясь на 1–2 порядка от концентрации электролита в глу-

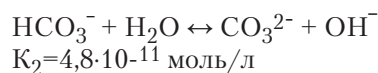
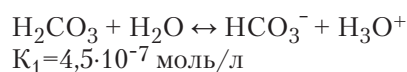
## Ключевые слова:

электродиализ,  
осадкообразование,  
перенос,  
анионообменная  
мембрана,  
катионообменная  
мембрана

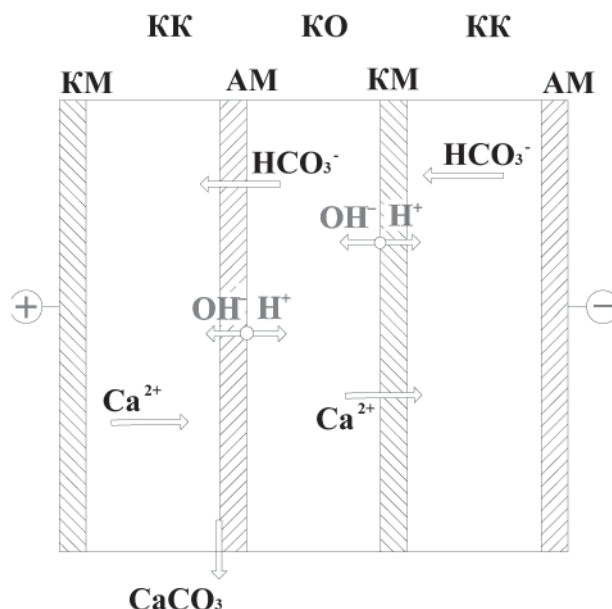
бине раствора [6]. В это время начинается процесс диссоциации воды. При этом гидроксил-ионы, генерируемые на границе мембраны с обедненным раствором, мигрируют через мембрану в камеру концентрирования (рис. 1), где вступают в реакцию с гидрокарбонатными ионами:



Образующийся осадок карбонат кальция и магния осаждается на поверхности мембраны, тем самым уменьшая ее эффективную (рабочую) поверхность. В гидрокарбонатных растворах имеют место следующие реакции, характеризующиеся соответствующими константами равновесия [7]

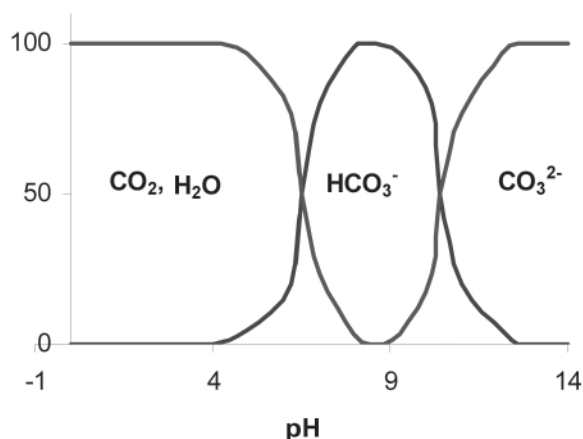


В соответствии с константами химического равновесия, раствор содержит максимальные значения  $CO_2 \cdot H_2O$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , близкие к 100 %, при значениях pH, равных, соответственно, 4,0, 8,4, 12,6 (рис. 2). Гидролиз является обратимым процессом,



**Рис. 1.** Схема образования осадка карбоната кальция в электродиализаторе:

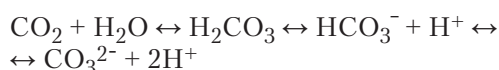
КМ – катионообменная мембрана; АМ – анионообменная мембрана; КК – камера концентрирования; КО – камера обессоливания.



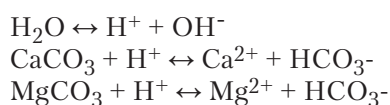
**Рис. 2.** Содержание в растворе  $\text{CO}_2$  и ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  (%) в зависимости от pH.

поэтому сдвиг pH приводит к изменению соотношения концентраций находящихся в нем ионных форм и молекул.

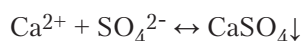
Переход одних ионов в другие описывается так называемым углекислотным равновесием [7]:



Для растворения данного осадка необходимо уменьшить концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  и/или сместить pH в камере концентрирования в сторону более кислых растворов. Для этого достаточно пропустить импульс положительной полярности. При пропускании мощного короткого импульса тока положительной полярности происходит снижение концентрации раствора вблизи мембраны в камере концентрирования практически до нуля, вызывая тем самым диссоциацию воды на этой границе. При этом в камере концентрирования раствор подкисляется и протекают следующие химические реакции:



При электродиализе воды сульфатного класса в камерах концентрирования образуется труднорастворимый осадок сульфата кальция:



Следует отметить, что растворение данного осадка путем смещения pH практически невозможно. Сам по себе реверсный режим электродиализа позволяет избежать осадкообразования лишь в том случае, когда содержание сульфата кальция в рассоле не превы-

шает предела его растворимости. Реверсный электродиализ позволяет увеличить степень концентрирования рассола, однако сохраняется зависимость содержания в обессоливаемой воде  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Короткий импульс снимает локальное пересыщение раствора, предотвратив кристаллизацию сульфата кальция на мембране.

Таким образом, можно полагать, что оптимальным будет режим, при котором плотность тока в прямом направлении равна предельной или несколько выше ее. Длительность воздействия – пока на поверхности мембраны в камере обессоливания концентрация не достигнет значений, при которых начинается диссоциация воды. При этом обратный импульс должен быть как можно короче, чтобы меньшей толщины слой приповерхностного раствора был поврежден концентрационными изменениями. Плотность тока обратного импульса должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить снижение приповерхностной концентрации рассола, при которой начинается генерация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в обратном направлении.

Применение данного способа обработки воды позволяет изменять временные интервалы прямого импульса, что накладывает некоторые ограничения:

- ◆ Длительность прямого импульса должна быть равной или больше времени пребывания воды в аппарате;
- ◆ Величина обратного импульса должна сочетать в себе оптимальную длительность обратного импульса и максимальное значение амплитуды обратного импульса;
- ◆ Амплитуда обратного импульса приводит к повышению минерализации в диализном тракте.





### Математическое описание

Рассмотрим проточную ячейку, т.е. растворы справа и слева от мембраны все время обновляются за счет рециркуляции. Тогда концентрация на внешних границах диффузионных слоев не изменяется во времени, т.е. концентрация на внешних границах системы постоянна.

Для нахождения потока ионов в системе составим математическое описание процесса. Модель основывается на уравнениях Нернста-Планка для трехслойной системы: диффузионный слой/мембрана/диффузионный слой. Используется предположение о локальном химическом и термодинамическом равновесии, а также условие локальной электронейтральности. Для определенности рассмотрим анионообменную мембрану, с обеих сторон которой находится раствор, содержащий ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Диссоциацию воды принимаем во внимание, т.к. концентрация ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  может достигать значительных величин. Рассматриваемая задача достаточно сложна для решения, т.к. включает семь различных компонентов, переносимых диффузией и миграцией через трехслойную мембранную систему и участвующих в химических реакциях. Принимая условие, что прямой ток должен быть такой длительностью, чтобы не допустить начала диссоциации воды на поверхности мембраны, рассмотрением потоков ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  можно пренебречь, т.к. их концентрации в объеме раствора достаточно малы по сравнению с концентрациями  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Таким образом, достаточно описать перенос четырех ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , обозначенных индексами от 1 до 4, соответственно.

Согласно микрогетерогенной модели [8], ионообменная мембрана представляет собой мелкодисперсную систему и в общем случае

включает в себя три различающихся по термодинамическим и кинетическим свойствам фазы, гелевые участки-ассоциаты из гидратированных ионогенных групп, подвижных ионов и воды (ионные кластеры); межгелевые промежутки – микропоры, полости и другие дефекты структуры, не содержащие фиксированных ионов и заполненные раствором электролита инертные участки – скопление гидрофобных цепей полимера или фаза инертного связующего (полиэтилен). В мембранах микрофазы расположены хаотично. Будем считать, что на границе раздела гель/межгель соблюдается локальное термодинамическое равновесие, а в каждой из фаз выполняются условия электронейтральности.

Для описания переноса ионов запишем систему уравнений Нернста-Планка в диффузионном слое, образованном для определенности вблизи анионообменной мембраны в камере обессоливания:

$$J_1 = -D_1 \left( \frac{dc_1}{dX} - z_1 \cdot C_1 \frac{F}{R \cdot T} E \right) \quad (1)$$

$$J_2 = -D_2 \left( \frac{dc_2}{dX} - z_2 \cdot C_2 \frac{F}{R \cdot T} E \right) \quad (2)$$

$$J_3 = -D_3 \left( \frac{dc_3}{dX} - z_3 \cdot C_3 \frac{F}{R \cdot T} E \right) \quad (3)$$

$$J_4 = -D_4 \left( \frac{dc_4}{dX} - z_4 \cdot C_4 \frac{F}{R \cdot T} E \right) \quad (4)$$

Ток в системе складывается из потока ионов:

$$i = F(J_1 + J_2 + J_3 + J_4) \quad (5)$$

Условие электронейтральности:

$$z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4 = 0 \quad (6)$$

Где:  $J_i$  – плотность потока ионов,  $C_i$  – концентрация ионов  $i$ ;  $E = d\varphi / dX$  – напряженность электрического поля;  $i$  – плотность тока;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура (К);  $X$  – координата, перпендикулярная поверхности мембраны,  $X=0$  соответствует внешней границе диффузионного слоя,  $X=\delta$  – границе с мембраной. Система уравнений (1) – (6) может быть записана в любом поперечном сечении канала на расстоянии  $y$  от входа. При ее анализе следует учитывать, что толщина диффузионного слоя  $\delta$ , плотность тока  $i$ , а также концентрации ионов в ядре потока являются в общем случае функциями продольной координаты  $y$ .

В стационарном состоянии плотности потока ионов соли не изменяются по координате

$X$  ( $dJ_i/dX=0$ ), а потоки ионов  $H^+$  и  $OH^-$  являются переменными вследствие протекания химической реакции с их участием (генерация или рекомбинация этих ионов в объеме диффузионного слоя), однако величина  $J_w=J_3J_4$  остается постоянной по  $X$ , поскольку количество ионов  $H^+$ , появляющихся или исчезающих в точке  $X$  в ходе химической реакции, в точности равно соответствующему количеству ионов  $OH^-$ . Считаем мембрану непроницаемой для коионов ( $J_2=0$ ).

На левой внешней границе диффузионного слоя ( $X=0$ ) концентрации всех компонентов известны (соответствуют концентрации компонентов в перемешиваемом растворе):  $C_i(0)=C_i^0$ , причем  $C_i^0$  удовлетворяют условиям  $C_1^0-C_2^0+C_3^0-C_4^0=0$  и  $C_3^0C_4^0=n_0^2$  ( $n_0 \approx 10^{-7}M$ ). Принимаем допущение, что условие равновесия химической реакции ( $C_3C_4=n_0^2$ ) остается справедливым по всей толщине электронейтральной области. В этом случае сумма  $(C_3+C_4)$  отличается от разности  $|C_3-C_4|$  не более, чем на  $2n_0$ , и поскольку  $|C_3-C_4| = |C_1-C_2|$  (условие электронейтральности), то  $(C_3+C_4)$  в рассматриваемой области не превышает суммы

$$(2n_0 + C_1 + C_2): C_3 + C_4 \leq 2n_0 + |C_3 - C_4| = 2n_0 + |C_1 - C_2| \leq 2n_0 + C_1 + C_2.$$

Учитывая характер изменения концентраций ионов соли в диффузионном слое  $(C_1+C_2)X=\delta \ll (C_1^0+C_2^0)$  и малость  $n_0$ , в качестве условия на правой границе, примем неравенство

$$(C_1+C_2+C_3+C_4)X=\delta \ll (C_1^0+C_2^0+C_3^0+C_4^0) \quad (7)$$

Поделим каждый из потоков  $J_i$  в уравнениях (1) – (4) на  $D_i$  и просуммируем результаты

$$\frac{J_1}{D_1} + \frac{J_3}{D_3} + \frac{J_4}{D_4} = -\frac{d}{dX} \cdot (C_1 + C_2 + C_3 + C_4) + \frac{F}{RT} E \cdot (C_1 - C_2 + C_3 - C_4) \quad (8)$$

С учетом условия электронейтральности и принятых граничных условий после интегрирования уравнения (8) по всей толщине диффузионного слоя получим:

$$\frac{J_1}{D_1} \delta + \int_0^\delta \left( \frac{J_3}{D_3} + \frac{J_4}{D_4} \right) dX = C_1^0 + C_2^0 + C_3^0 + C_4^0 \quad (9)$$

Преобразуем интегральное слагаемое в (9), введя замену  $J_4=J_3J_w$

$$\int_0^\delta \left( \frac{J_3}{D_3} + \frac{J_4}{D_4} \right) dX = \frac{J_w}{D_4} \delta + \frac{D_3 + D_4}{D_3 D_4} \int_0^\delta J_3 dX \quad (10)$$

С учетом проведенных оценок и сделав замену  $C_1^0+C_2^0+C_3^0+C_4^0=2(C_1^0+C_3^0)$ , из (9) находим выражение для потока ионов:

$$J_1 = \frac{2 \cdot (C_1^0 + C_3^0) \cdot D_1}{\delta} + \left( 1 - \frac{D_3 + D_4}{D_3} \cdot \frac{X}{\delta} \right) \cdot \frac{D_1}{D_4} J_w \quad (11)$$

Основное условие, которое накладываем для расчета длительности импульса, сводится к следующему:

- ◆ короткий импульс тока должен приводить к резкому изменению концентраций на поверхностях мембран;
- ◆ концентрация в объеме раствора должна оставаться неизменной;
- ◆ вышеуказанное позволяет избежать существенных потерь электрической энергии в ходе процесса.

Для решения поставленной задачи применяем численный метод дискретизации. Разбиваем систему на заданное количество отрезков. Поскольку в начальный момент времени  $t=0$  концентрации ионов известны, по уравнению (11) рассчитываем плотности потоков. Затем находим концентрации в системе для момента времени  $t=\Delta t$ :

$$C_n = C_n - \frac{J_i \cdot F_m \cdot \tau}{V} \quad (12)$$

Используя данные значения концентраций, находим плотности потоков для момента времени  $t=\Delta t$ , затем процедура циклически повторяется. При этом количество итерации-



онных циклов определяется необходимой степенью точности выходных параметров.

В работе [9] есть указание на то, что диссоциация воды в диффузионном слое начинается при снижении концентрации электролита у поверхности мембраны на два порядка. Это условие принято для переключения полярности тока. При этом плотность тока обратного импульса превосходит предельную плотность тока в 10-50 раз. Длительность короткого импульса рассчитывается из условия начала диссоциации воды на анионообменной мембране в камере концентрирования аналогично.

Для примера рассмотрим характеристики импульса, рассчитанные для раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  с начальной концентрацией  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 моль/л и  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  1,8 ммоль/л (концентрация кальция в водопроводной воде) (рис. 3).

Длительность прямого импульса составила 22 с, длительность обратного импульса 0,02 с, при этом выход по току составил 0,97, что является очень хорошим значением для данного процесса.

#### Верификация модели

Верификация модели проведена с помощью аналитического решения Санда и с помощью экспериментальных данных.

Сандом было получено решение для полубесконечной нестационарной диффузии электролита в растворе вблизи поверхности электрода [10]. При этом считалось, что развитие диффузионного слоя неограниченно. Если перенести условия, принятые Сандом, на мембранные системы, то для нахождения концентрации на границе мембрана/раствор имеем следующее выражение:

$$C(0,t) = C_0 - \frac{2 \cdot I}{z \cdot F \cdot D} \cdot (T_i - t_i) \sqrt{\frac{D_s \cdot t}{\pi}} \quad (13)$$

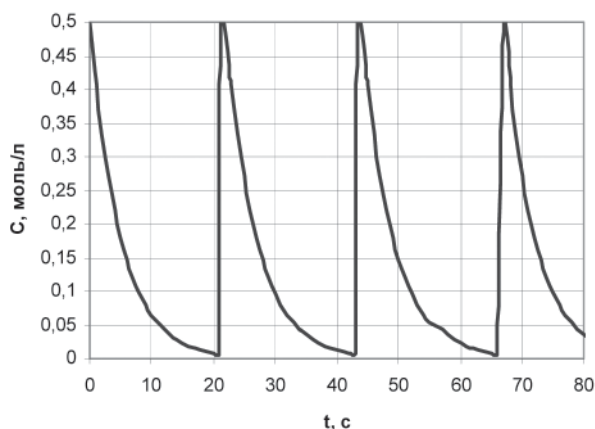


Рис. 3. Зависимость граничной концентрации электролита от времени (наше аналитическое решение для  $C_n=0,5\text{M}$ ).

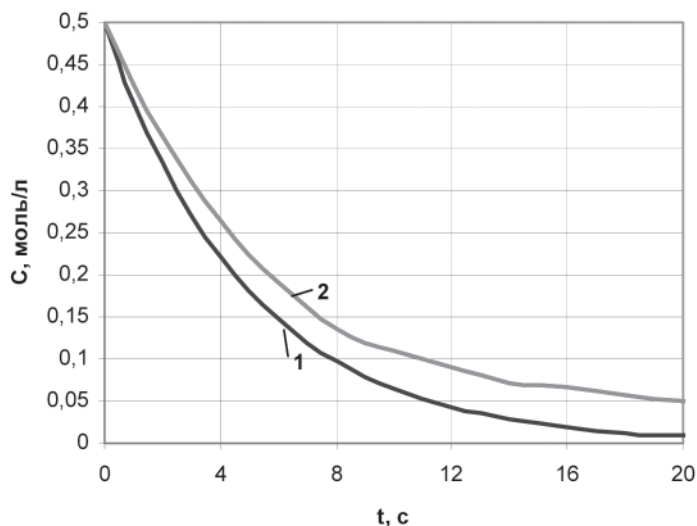


Рис. 4. Граничная концентрация электролита как функция времени:

1 – наше численное решение; 2 – решение Санда ( $C_n=0,5\text{M}$ ).

где  $I$  – плотность тока,  $D$  – коэффициент диффузии электролита,  $T$  – эффективное число переноса ионов на границе мембрана/раствор,  $t$  – число переноса этих ионов в растворе.

Согласно этому решению переходное время (момент времени, в который происходит смена механизма доставки ионов к поверхности мембраны из объема раствора) соответствует:

$$\tau = \left( \frac{\pi \cdot D}{4} \right) \cdot \left( \frac{C_i^0 \cdot z_i \cdot F}{T_i - t_i} \right) \cdot \frac{1}{i^2} \quad (14)$$

На рис. 4 представлены зависимости граничной концентрации ионов в растворе ( $x=0$ ) от времени, найденные численно с помощью разрабатываемой модели и аналитики по уравнению Санда (13).

Различие в величине граничной концентрации можно объяснить тем, что на поверхности гетерогенной мембраны линии тока сгущаются на хорошо проводящих участках («эффект воронки»), локальная плотность тока существенно выше, а граничная концентрация гораздо ниже. При этом концентрация электролита вблизи проводящих участков падает быстрее и состояние, соответствующее переходному времени, наступает в системе быстрее. Характер изменения концентрации в численном решении совпал с аналитическим решением, что говорит об определенной степени надежности использованного численного метода решения. Проведенная проверка не является достаточным условием справедливости постановки задачи и метода ее решения, поэтому дальнейшая верификация проведена с использованием экспериментальных данных.

Эксперименты были проведены на лабораторной установке, состоящей из насоса, блока питания и электродиализного модуля фильтр-прессного типа с гетерогенными ионообменными мембранами российского производства (МА-40, МК-40). Блок питания включает генератор, который вырабатывает короткие импульсы (0,2 с) положительной полярности. Период следования импульсов можно регулировать с помощью резистора в пределах 0,2 с – 1,8 с. Длительность прямого импульса изменялась в диапазоне 10-90 с. В качестве модельных растворов использовали бинарные растворы электролитов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Электропроводность и величина pH исследуемых водных растворов измерялись кондуктометрическим и потенциометрическим методами, соответственно. Независимо состав раствора контролировался путем прямого химического анализа. Концентрация сульфат-иона определялась турбодиметрическим методом, концентрация карбонат-иона и гидрокарбонат-иона определялась титрованием 0,005М раствором соляной кислоты в присутствии индикаторов фенолфталеина и метилового оранжевого, соответственно.

Критерием в выборе приемлемого режима являлось отсутствие на мембранах осадка.

Величина концентрации иона или произведения концентрации ионов, выпадающих в осадок, задавалась, исходя из растворимости, при которой возникает опасность осадкообразования на поверхности мембраны.

Например, осадок гидроксида магния выпадает при условии

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > \text{ПР} \quad (15)$$

где ПР – величина произведения растворимости гидроксида магния, равная  $6 \cdot 10^{-10}$ . Зная pH раствора в камере концентрирования (из ранее полученных результатов), с помощью ионного произведения воды вычисляем концентрацию гидроксильных ионов, а затем неравенство (15) дает возможность рассчитать концентрацию ионов магния.

Наибольшую вероятность имеет осадкообразование карбоната кальция.

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > \text{ПР} \quad (16)$$

Произведение растворимости карбоната имеет значение  $3,8 \cdot 10^{-9}$ . Хотя условие его осаждения не включает непосредственно концентрацию гидроксильных ионов или водородных ионов, однако концентрация карбонатных ионов является функцией кон-

центрации водородных ионов, следовательно, и концентрации гидроксильных ионов. Если для области образования осадка карбоната кальция ограничиться второй ступенью диссоциации угольной кислоты, имеющей константу  $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ , то, используя соотношение (16), получаем:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-] > \frac{[\text{H}^+] \cdot \text{ПР}}{K_2} \quad (17)$$

В результате экспериментов оценивалась степень очистки раствора от ионов (относительная убыль вещества в камерах обессоливания и относительный прирост вещества в камерах концентрирования). Вычислялась величина выхода по току, которая определяет эффективность использования электрической энергии в данном процессе.

$$\eta = \frac{I_1 \cdot t_1}{I_1 \cdot t_1 + I_2 \cdot t_2} \quad (18)$$

где,  $\eta$  – выход по току;  $I_1$  – плотность тока прямого импульса,  $t_1$  – длительность прямого импульса,  $I_2$  – плотность тока обратного импульса,  $t_2$  – длительность обратного импульса.

Зависимость выхода по току от длительности прямого и обратного импульса приведена на рис. 5.

Достоверность предложенного математического описания импульсного электродиализа подтверждается хорошим согласованием

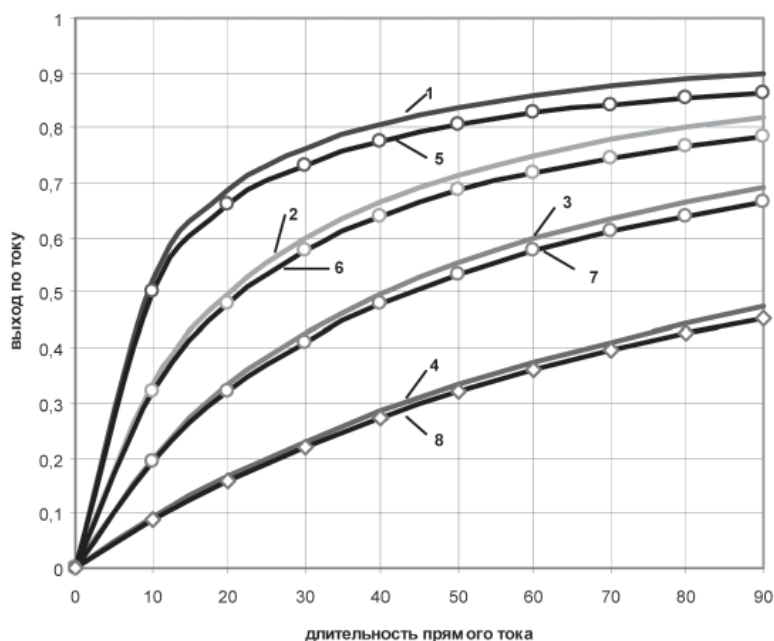


Рис. 5. Зависимость выхода по току от длительности прямого тока:

1, 5 – длительность импульса 0,2 с; 2, 6 – длительность импульса 0,4 с; 3, 7 – длительность импульса 0,8 с; 4, 8 – длительность импульса 2 с; 1, 2, 3, 4 – результаты аналитического решения; 5, 6, 7, 8 – результаты эксперимента.

расчетных и экспериментальных данных. Для большинства опытов относительная погрешность вычисления составила менее 7%.

## Заключение

**В** результате проведенных исследований теоретически и экспериментально обоснована возможность использования метода импульсной переполосовки для снижения концентрационной поляризации. Определены токовые режимы, при которых, с одной стороны, снижается риск осадкообразования на поверхности мембраны, а с другой – сохраняется высокое значение выхода по току.

## Литература

1. Липовецкий Я.М. Электрохимические способы очистки питьевых и сточных вод / Липовецкий Я.М., Рапопорт Я.Д. // ЦБНТИ Минжилкомхоза РСФСР (Водоснабжение и канализация), 1985.
2. Пилат Б.В. Основы электродиализа. М.: Авваллон, 2004.
3. Костин Н.А. Импульсный электролиз / Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. //К.: Наукова думка, 1989.



4. Винник А.Ф., Бойко А.В., Слюсаревская Т.В. Некоторые вопросы теории и практики импульсного электролиза /Винник А.Ф., Бойко А.В., Слюсаревская Т.В // Прикл. электрохимия: Теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий. Казанский хим.-технол. Ин-т. Казань, 1991.
5. Вурдова Н.Г. Электродиализ природных и сточных вод / Вурдова Н.Г., Фомичев В.Т// АСВ. – Москва, 2001.
6. Деминерализация методом электродиализа / под ред. Дж.Уилсона. М.:Госатомиздат, 1963.
7. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. Киев.: Наукова думка, 1971.
8. Забольцкий В.И. НАЗВАНИЕ / Забольцкий В.И., Гнусин Н.П., Мешечков А.И., Дворкина Г.А // Электрохимия. т. 21. С. 1044, 1985.
9. Forgacs C. Interferometric study of concentration profiles in solutions near membrane surfaces /Forgacs C., Leibovitz I., O'Brien R.N., Spiegler K.S // Electrochim. Acta. 1995. V. 20.- P. 555.
- 10/ Фиттер, К. Электрохимическая кинетика / Пер. с нем.: под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1967.



E.S. Gulaeva, M.G. Berengarten

## METHOD OF PULSE POLARITY FOR MEMBRANE CONCENTRATION POLARIZATION DECREASE IN ELECTRODIALYSIS PROCESS

**M**ethod of pulse polarity in the process of electro dialysis as one of the most effective reagent-free ways to deal with sediment, found current regimes of the process under which the use of reverse electro dialysis will remain technologically and

economically feasible is examined. A general mathematical formulation, valid in an arbitrary multi-ion membrane system is represented. The verification of the constructed theoretical description using the experimental data, as well as data

known from literature has been carried out.

**Key words:** electro dialysis, sedimentation, transport, anion-exchange membrane, cation-exchange membrane



# ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДООЧИСТКА В ЭНЕРГЕТИКЕ

Часть 1

**Приведен обзор работ, посвященных проблемам водоподготовки и водоочистки на тепловых электростанциях и промышленных предприятиях.**

## Введение

**П**роблемы водоподготовки и водоочистки являются особо важными и актуальными в связи с постоянным ростом водопотребления и повышением требований к качеству воды.

В настоящее время объём использованной воды на нужды различных отраслей промышленности распределяется следующим образом: ЖКХ – 31,4 %, энергетика (включая теплоэнергетику) – 30,3 %, химическая и нефтехимическая промышленности – 12,8 %, машиностроение – 8,7 %, нефтедобыча – 6 % (главным образом, на поддержание пластового давления), сельское хозяйство – 5,1 %, пищевая отрасль – 3,5 %.

Известно, что состав природных вод весьма разнообразен и представляет собой сложную, непрерывно изменяющуюся систему, которая содержит минеральные и органические вещества во взвешенном, коллоидном и истинно растворенном состоянии, поэтому должны быть разнообразными и методы их очистки.

В данной статье представлен обзор работ, опубликованных за последнее десятилетие по проблемам, задачам, исследованиям и научно-техническим решениям подготовки и очистки воды на тепловых электрических станциях (ТЭС) и в нефтехимии.

### *Водоподготовка на ТЭС*

Задача водоподготовки на ТЭС является весьма важной, поскольку здесь производятся в огромных количествах широко используемые энергоносители в виде водяного пара и горячей воды. Примеси, поступающие в парогенератор, вызывают ряд неблагоприятных явлений, таких как вспенивание воды (органические примеси, аммиак, амины, некоторые органические примеси), образова-

ние отложений на поверхностях нагрева (железо, медь, фосфаты), унос примесей паром и отложение их в турбине (соли натрия, силикаты, хлориды), коррозия теплосилового оборудования (кислород, кислоты, щелочи, уголекислота,  $Fe^{+3}$ ).

В промышленных масштабах на стадии водоподготовки на ТЭС для удаления взвешенных и коллоидных примесей часто используют реагентные методы, основанные на использовании коагулянтов и флокулянтов различной природы. Для удаления истинно-растворимых веществ применяют методы ионного обмена – натрий-, Н-катионирование и анионирование на ионитах отечественного или зарубежного производства.

Таким образом, водоподготовка по данной схеме связана с расходами коагулянта, реагентов на регенерацию фильтров, воды на собственные нужды установки (взрывление, приготовление регенерационных растворов, отмывка), катионита и анионита на досыпку фильтров. Весьма ощутима также плата за сброс солевых сточных вод [1].

Поэтому в настоящее время все большее распространение находят комбинированные схемы подготовки воды, где первую ступень ионитного умягчения заменяют безреагентными способами [2-7].

Среди безреагентных способов водоподготовки наибольший интерес представляют мембранные технологии [8-11], которые условно можно разделить на баромембранные (ультра-, микро-, нанофильтрация и обратный осмос) и электрохимические [12]. Этот интерес обусловлен как экономическими, так и эксплуатационными преимуществами новых технологий перед традиционными.

Лидерство барометрических технологий при опреснении значительных объемов воды централизованным порядком не подлежит сомнению. Как показывает практика последнего десятилетия, освоенная не так давно техноло-

**А.Г. Лаптев\***,  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой Технологии воды и топлива Казанского государственного энергетического университета

**Е.С. Сергеева**,  
кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры Технологии воды и топлива Казанского государственного энергетического университета

\* Адрес для корреспонденции: [info@ingehim.ru](mailto:info@ingehim.ru)

гия обратного осмоса сегодня завоевала популярность на уровне массового применения в производственных процессах, особенно при очистке воды. Вместе с тем уже сейчас многие предприятия сталкиваются с уменьшением производительности и даже преждевременным выходом из строя обратноосмотических установок [13]. Причем снижение производительности последних на 95-97 % вызвано загрязнением поверхности мембран и на 3-5 % уплотнением полимерного материала мембран в результате длительного воздействия повышенного давления [14]. Для предотвращения отложения кристаллических загрязнений и удаления с поверхности мембран коллоидной пленки проводятся профилактические регенерационные промывки мембранного контура такими химикатами, как антискалат, коагулянт, хлор или восстановители (например, метабисульфитом натрия), которые могут самостоятельно стать источниками загрязнения [13].

При умягчении воды с помощью баромембранных технологий образуются значительные объемы концентрата, имеющего высокую жесткость и содержащего реагенты для предотвращения осадкообразования на мембранах. При гидравлическом КПД обратноосмотических установок 60-70 % расход концентрата составляет 40-30 %, что приводит к увеличению себестоимости очищенной воды [15]. Существенным резервом в безреагентной технологии водоподготовки является использование электрического тока, при котором происходит прямое превращение электрической энергии в энергию химических реакций, протекающих в растворе с большой скоростью. В настоящее время методы электрообработки получили развитие, как эффективные и прогрессивные в технологии очистки воды. Установки по реализации этих методов достаточно компактны, высокопроизводительны, процессы управления и эксплуатации сравнительно просто автоматизируются. Кроме того, электрообработка при правильном ее сочетании с другими способами, позволяет успешно очищать воды от ряда примесей различного состава и дисперсности [16].

Методы электрообработки природных и сточных вод относятся к современным способам. К преимуществам данных методов можно отнести отсутствие вторичного загрязнения обрабатываемой воды балластными ионами и возможность проводить за счет продуктов электролиза осаждение катионов металлов, декарбонизацию и обеззараживание воды, а также простоту аппаратного оформления при возможности автоматизации процесса [17].



Методы электрообработки (электрохимические методы) можно разделить на три основные группы:

- ◆ методы превращения, обеспечивающие изменение физико-химических характеристик загрязнений с целью их обезвреживания или более быстрого извлечения из воды. К ним относятся: электрокоагуляции, электроокисление, электровосстановление, электрокристаллизация;
- ◆ методы разделения, предназначенные для концентрирования примесей в ограниченном объеме электролита без существенного изменения фазово-дисперсных или физико-химических свойств извлекаемых веществ. К ним относятся электросорбция, электродиализ, электроосмос, электрофорез, электрофильтрация;
- ◆ комбинированные методы, которые предполагают совмещение одного или нескольких методов превращения и разделения загрязнений в одном аппарате. Эта группа, в основном, применяется для очистки сточных вод. К ним относятся электрофлоккоагуляция, электроосаждение, электроионообменный метод, электрохимическое обеззараживание [16].

Наибольший интерес с точки зрения реализации принципа создания малосточных и малоотходных систем водоподготовки на объектах энергетики представляет вторая категория электрохимических методов обработки воды, а именно методы электро-мембранного разделения. К таким методам относят электродиализ, электросорбцию, электроосмос, электрофорез, электродеионизацию, электроактивацию.

В настоящее время уже существует положительный опыт внедрения в системы водоподготовки вышеуказанных методов. Так, в 2009 г. была спроектирована и введена в эксплуатацию технология химводоочистки, предназначенная для впрыска в газотурбинные установки 4-го энергоблока ТЭЦ-1 ОАО «Сахалинэнерго» (г. Южно-Сахалинск), в которой использовано оборудование обратного осмоса и электродеионизация. В настоящее время осуществляются пусконаладочные работы химводоочистки с использованием оборудования ультрафильтрации, обратного осмоса и электродеионизации для паровых котлов и теплоснабжения ПГЭС ОАО «Мордовцемент» (пос. Комсомольский, республика Мордовия) производительностью 70 м<sup>3</sup>/час [17]. Электрохимический антинакипный способ водоподготовки также реализуется на энергетических объектах г. Ковров Владимирской области, г. Лукоянов Нижегородской области, г. Москва (район Измайлово) и многих др. [18].

*Электродиализ* – это процесс переноса ионов через мембрану под действием электрического поля, приложенного к электродам. Скорость переноса ионов может изменяться подбором соответствующей силы тока. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации.

Процесс проводят в электродиализаторах, простейшая конструкция которых состоит из трех камер, отделенных одна от другой мембранами. В среднюю камеру заливают обрабатываемую воду, а в боковые, где расположены электроды – чистую воду. Анионы под действием электрического тока мигрируют в анодное пространство. На аноде выделяется кислород и образуется кислота. Одновременно катионы переносятся в катодное пространство. На катоде выделяется водород и образуется щелочь. По мере прохождения тока концентрация солей в средней камере уменьшается до тех пор, пока не станет близкой к нулю. За счет диффузии в среднюю камеру поступают ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , образуя воду. Данный процесс замедляет перенос ионов соли к соответствующим электродам. Характеристики процесса подробно описаны в работах [19-21].

Основным недостатком электродиализа является концентрационная поляризация, приводящая к осаждению солей на поверхности мембран и снижению показателей очистки [22]. Кроме того, обеспечение небольшой производительности по очищенной воде (до  $50 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) требует значительных капитальных затрат на строительство электродиализной установки.

*Электросорбция* схожа с электродиализом. Набор мембран для проведения электросорбции состоит из ряда сплюснутых мембранных мешков, причем одна сторона мешка проявляет катионо-, а другая – анионообменные свойства. Когда электрический ток проходит через весь мембранный набор, то катионы исходного раствора, расположенного вне мембранного мешка, переходят в него через ту его сторону, которая проявляет катионообменные свойства, анионы же переносятся через другую сторону мешка. Раствор, находящийся с внешней стороны мешков, обедняется солями, а раствор внутри мешков концентрируется. Сконцентрированный раствор может быть затем удален из мембранных мешков путем изменения направления приложенного постоянного электрического тока на противоположное. Здесь не требуется ни прокладок, ни коллекторов для растворов.

Такая простота и высокая рабочая поверхность мембран дают большие преимущества [23, 24]. К недостаткам относят большой рас-

**Ключевые слова:**

жесткость воды,  
умягчение,  
нефтепродукты,  
отстаивание,  
сорбционная очистка

ход электроэнергии и низкую эффективность очистки.

*Электроосмос* (от электро- и греч. *osmos* – толкание, давление) – это движение жидкости через капилляры или поры диафрагмы под действием внешнего электрического поля; это одно из электрокинетических явлений, на котором основана, например, очистка воды.

В данном осмотическом процессе важную роль играют размер пор, относительное содержание гидрофильных веществ по отношению к гидрофобным, а также термическая стабильность электрически заряженной мембраны.

Пока этот процесс не составляет конкуренцию другим процессам – трудно изготовить подходящую мембрану, которая проявляет высокую проницаемость по воде при высокой емкости или, что то же самое, при большом дзета-потенциале. Если общая ионная концентрация в исходном растворе мала, то электрическое сопротивление растворов довольно велико, что влечет за собой большие затраты электрической энергии.

Электроосмос применяется при очистке коллоидных растворов от примесей, для очистки воды [25].

*Электрофорез* – движение под действием внешнего электрического поля твердых частиц, пузырьков газа, капель жидкости, а также коллоидных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой или газообразной среде.

Электрофоретическая ячейка состоит из ряда мембран и фильтров. Через мембраны свободно проходят небольшие ионы под действием электрического тока, а большие коллоиды задерживаются. С другой стороны, большинство коллоидов и вода свободно проходят через фильтры.

Электрофорез применяют при определении взвешенных в жидкости мелких частиц, не поддающихся фильтрованию или сжатию, для обезвоживания торфа, разделения масляных эмульсий, осаждения дымов и туманов [26].

При помощи данного процесса, используя набор мембран, можно проводить обессоливание воды. В этом случае мембранный набор состоит из определенно чередующихся мембран (катионообменных и нейтральных). Главное преимущество такого процесса обессоливания – это относительно небольшие затраты электрической энергии и применение небольшого внешнего давления. В качестве недостатка можно отметить, что электрофорез нецелесообразно использовать для умягчения воды при средней и высокой производительности из-за крупных габари-

тов установки. Кроме того, образующийся в процессе шлам трудно утилизируется.

**Электродеионизация** – процесс непрерывной деминерализации воды с использованием ионообменных смол, ионоселективных мембран и постоянного электрического поля. Основной движущей силой процесса является разность потенциалов электрического поля по обе стороны мембранного канала, заполненного ионообменной смолой, которая обеспечивает перенос растворенных ионов из потока воды через ионоселективные мембраны и непрерывную регенерацию ионита [27].

Электроактивация основана на использовании электродиализа и электролиза на начальной его стадии, когда начинают сдвигаться равновесные потенциалы электродов. Электроактивация реализуется в аппаратах диафрагменного электролиза. Под действием электрического тока анионные и катионные примеси обрабатываемой воды мигрируют в анодную и катодную камеры, соответственно. Диафрагма полупроницаемая, т.е. проницаема для всех ионов и не проницаема для молекул воды. Умягчение воды достигается за счет концентрирования катионов жесткости в катодной камере и последующего их отстаивания [28].

В отличие от других электрохимических методов умягченная вода образуется в катодной и анодной камерах, что позволяет увеличить производительность установок.

Проведенные исследования изменения химического состава в процессе электроактивации позволяют считать целесообразным применение данного метода для частичного обессоливания воды в схемах предочистки перед ионным обменом, перед фильтрами умягчения в схемах подготовки воды котлов среднего давления, паропреобразователей установок подпитки теплотрассы [29].

Разработан метод интенсификации процесса умягчения воды в аппарате диафрагменного электролиза за счет предварительного насыщения воды углекислотой и тем самым ускорения образования центров кристаллизации труднорастворимых соединений в катодной камере электролизера [30].

Оценивая эти методы с точки зрения экологичности, можно сделать вывод о том, что их отличительной особенностью является получение в процессе электроактивации труднорастворимых соединений солей жесткости. Они являются после отстойника конечным товарным продуктом (гипс, доломит, магнетит и т.д.), который широко используется в народном хозяйстве.

Обзор публикаций, рассмотренных выше, позволяет сделать выводы о разнообразии



электрохимических методов обессоливания воды в промышленных целях и заинтересованности ученых в теоретических и экспериментальных исследованиях умягчения воды в аппаратах диафрагменного электролиза.

На лабораторном макете аппарата диафрагменного электролиза были проведены исследования зависимости степени умягчения воды от содержащейся в ней углекислоты [28-30].

Умягчение воды в камерах электролизера достигается за счет переноса катионов жесткости из анодной камеры в катодную и образования в последней центров кристаллизации нерастворимых соединений  $Mg(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ . Особый интерес представляет карбонат кальция  $CaCO_3$ , т.к. в природных водах концентрация кальция во много раз больше концентрации магния.

Согласно теоретическим исследованиям выпадение в осадок карбоната кальция невозможно при состоянии равновесия между растворенной в воде углекислотой и ионами кальция. Для процесса ускорения образования твердой фазы необходимо достаточное количество анионов угольной кислоты, которое в первую очередь зависит от pH природной воды.

С целью интенсификации процесса образования труднорастворимых соединений обрабатываемую воду насыщали углекислотой, доза которой выбиралась исходя из предположения, что вся углекислота переходит в карбонат-ион  $CO_3^{2-}$  и расходуется на образование карбоната кальция  $CaCO_3$ . При этом содержание карбонат-иона должно быть эквивалентно содержанию кальция в воде (стехиометрическое соотношение 1:1). Предполагается, что при обработке воды, насыщенной углекислотой, происходит ускорение образования центров кристаллизации труднорастворимого соединения карбоната кальция.

На *рис. 1* представлены экспериментальные данные [30] изменения жесткости воды в аппарате непроточного типа при плотности тока  $36,4 \text{ A/m}^2$  и общем напряжении на электролизере 75 В (начальная жесткость воды  $J_0 = 4,2 \text{ мг-экв/л}$ ) без насыщения воды углекислотой (а) и с насыщением (б). Данные по изменению жесткости воды в катодите представлены после его отстаивания.

Из представленных на рисунке данных видно, что максимальная степень умягчения воды наблюдается при абсолютном давлении 1,25 атм. В катодной камере необходимая жесткость (0,1 мг-экв/л) достигается при 300 сек., в анодной – при 400 сек. Кроме того, при времени пребывания воды в аппарате от 100 до 300 сек. эффективность ее очистки от солей жесткости в 2 раза выше с

дозированием углекислоты. Пребывание воды в аппарате свыше указанных значений приводит к незначительному изменению жесткости воды [28-30].

Таким образом, внедрение электролизной технологии с предварительным насыщением воды углекислотой в систему водоподготовки взамен традиционно используемых методов обессоливания может являться перспективным ввиду достижения умягчения воды с минимальными затратами, и, следовательно, со значительным ресурсосбережением.

*Очистка сточных вод на ТЭС и нефтехимии*  
Современные ТЭС являются источниками следующих видов сточных вод:

- 1) воды охлаждения конденсаторов турбин;
  - 2) регенерационные и промывочные воды от водоподготовительных установок и узлов очистки конденсата;
  - 3) воды от обмывок наружных поверхностей котлов пиковых подогревателей работающих на сернистом мазуте;
  - 4) отработавшие растворы после химической очистки теплового оборудования и его консервации;
  - 5) воды систем гидрозолошлакоудаления на ТЭС, работающих на твердом топливе;
  - 6) воды, загрязненные нефтепродуктами [31].
- Особую угрозу окружающей среде представляют сточные воды, загрязненные нефтепродуктами.

Источником появления нефтепродуктов в сточных водах ТЭС являются мазутные хозяйства, главный корпус, электротехническое оборудование (трансформаторы), вспомогательные службы (депо, гаражи, компрессоры).

Исследования показали, что общий расход сточных вод, загрязненных нефтепродуктами, довольно трудно увязать с такими параметрами ТЭС, как установленная мощность и тип оборудования. В основном потери нефтепродуктов на ТЭС связаны с некачественным монтажом оборудования, а также с аварийными ситуациями.

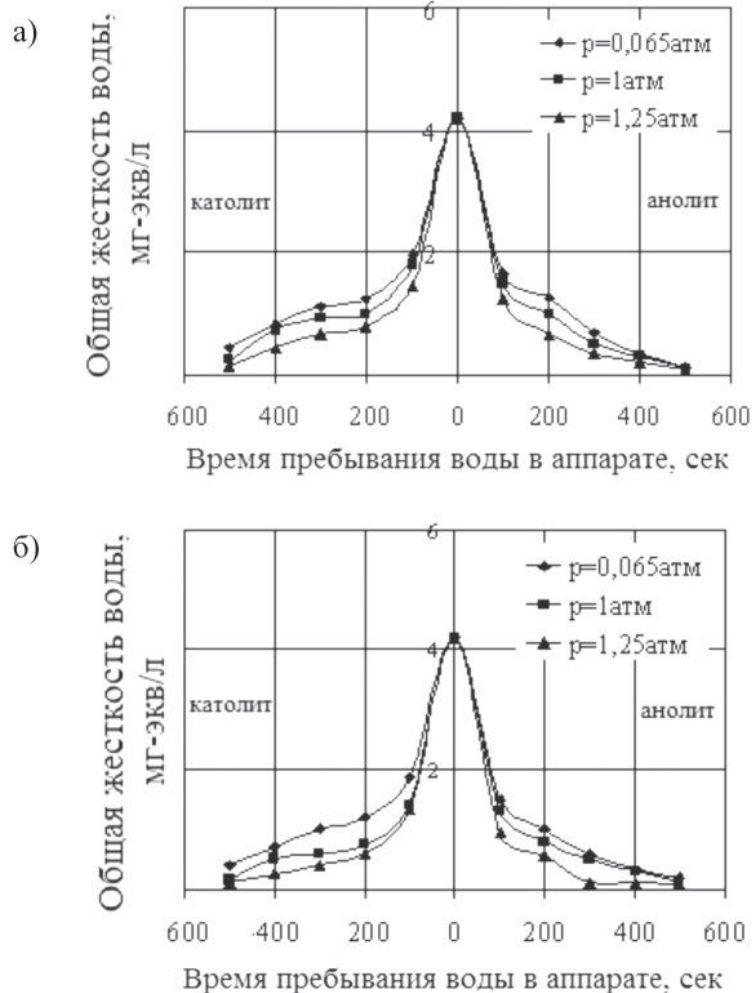
Сточные воды мазутохозяйств складываются из ряда составляющих: охлаждающая вода насосов, конденсат мазутных хозяйств, загрязненная мазутом вода из грунта, а также образовавшаяся при аварийных спусках и ремонтных работах.

Основными источниками загрязнения воды маслами главного корпуса являются масло-системы турбин и подшипников вращающихся механизмов. Расход воды из главного корпуса может достигать десятков тонн в час при достаточно больших загрязнениях [31-33].

Нефтепродукты сточные воды ТЭС после соответствующей обработки попадают, как правило, в поверхностные водоёмы. Однако

тов (мазута, масел) из воды является одной из наиболее сложных проблем в работе водно-химических систем. Концентрация нефтепродуктов в некоторых видах сточных вод может достигать 1000 мг/л, а при аварийных и залповых сбросах намного больше. Их высокая летучесть при выпаривании является причиной загрязнения дистиллята, в котором содержание нефтепродуктов может достигать 10 мг/л (табл. 1).

Глубина очистки воды от нефтепродуктов зависит от вида очистки или комплекса различных видов очистки, что, в свою очередь, зависит от вида и концентрации нефтепродуктов в воде. По физическим свойствам различают легко отделяемые, трудноотделимые и растворимые в воде нефтепродукты. К числу главных проблем при очистке нефтепродуктов сточных вод относится выделение эмульгированных минеральных масел,



**Рис. 1.** Экспериментальные данные изменения жесткости воды в аппарате непроточного типа при плотности тока  $36,4 \text{ А/м}^2$  и общем напряжении на электролизере 75 В (начальная жесткость воды  $J_0=4,2 \text{ мг-экв/л}$ ): а) без насыщения воды углекислотой; б) с насыщением воды углекислотой.

**Таблица 1**

Рекомендации по выбору процессов очистки нефтесодержащих сточных вод [39]

Загрязняющие вещества	Концентрация, мг/л	Оптимальный процесс очистки	Эффективность очистки
Нефтепродукты (масла) нестабилизированные	>100	Отстаивание в нефтеловушках	Не менее 60 %
		Центробежное разделение в гидроциклоне	Не менее 60 %
	20-100	Тонкослойное отстаивание в нефтеловушках	Не менее 60 %
		Отстаивание с коагуляцией или электрокоагуляцией	До 70 %
		Флотация с коагуляцией	До 80 %
		Электрокоагуляция-флотация	До 80 %
	<20	Крупнозернистые фильтры с коагуляцией	До 90 %
		Тонкослойное отстаивание коагуляцией	До 60 %
		Фильтрование через зернистые загрузки	Эффективность очистки зависит от скорости фильтрования
Нефтепродукты (масла) слабостабилизированные	>300	Отстаивание в нефтеловушках	Не менее 60 %
		Центробежное разделение в гидроциклоне	Не менее 60 %
	20-100	Тонкослойное отстаивание в нефтеловушках	Не менее 60 %
		Отстаивание с коагуляцией или электрокоагуляцией	До 60 %
		Флотация с коагуляцией	До 70 %
		Электрокоагуляция-флотация	До 70 %
	20-100	Крупнозернистые фильтры с коагуляцией	До 80 %
		Тонкослойное отстаивание коагуляцией	До 70 %
	<20	Фильтрование через зернистые загрузки с коагуляцией	Концентрация нефтепродуктов в очищенной воде до 3 мг/л
Нефтепродукты (масла) сильностабилизированные	>1000	Отстаивание в нефтеловушках	Не менее 60 %
		Центробежное разделение в гидроциклоне	Не менее 60 %
	300-1000	Отстаивание в нефтеловушках с предварительной дестабилизацией	Эффективность очистки зависит от продолжительности отстаивания
		Флотация с коагуляцией с предварительной дестабилизацией	До 70 %
	20-300	Флотация с коагуляцией с предварительной дестабилизацией	До 60 %
		Электрокоагуляция-флотация с предварительной дестабилизацией	До 70 %
	<20	Фильтрование через зернистые загрузки с коагуляцией с предварительной дестабилизацией	Концентрация нефтепродуктов в очищенной воде до 10 мг/л
	Растворенные нефтепродукты (масла)		Адсорбция
		Обратный осмос	
		Окисление	

и в грунтовые воды возможно попадание нефтепродуктов при отсутствии специальных мер по предотвращению их попадания на землю.

С целью разработки эффективных решений по реконструкции очистных сооружений ниже рассматриваются методы, технологии

и аппараты очистки сточных вод от нефтепродуктов, наиболее распространенные в отечественной и зарубежной практике, состоящие работ в этой области и соответствующие достижения [34-56].

Опыт эксплуатации ГРЭС, а также ТЭС и АЭС показывает, что удаление нефтепродук-

мазута и других видов нефтепродуктов. Поэтому однозначно дать рекомендацию по выбору метода очистки, не имея четкого представления о качестве и количестве загрязненной воды, практически невозможно [31, 32].

Очистка сточных вод на современных промышленных предприятиях включает несколько последовательных стадий: предварительной механической очистки, в процессе которой из сточных вод удаляются грубодисперсные и всплывающие примеси; физико-химической очистки (удаляются взвешенные и коллоидные вещества, частично органические растворенные и эмульгированные вещества) и глубокой очистки воды (доочистки), при которой степень удаления загрязняющих веществ практически не регламентируется и определяется исключительно условиями сброса очищенных вод в водоёмы или условиями использования очищенной воды в обороте [36-38].

В настоящее время для очистки сточных вод ТЭС от нефтепродуктов применяют методы отстаивания, флотации, фильтрования, электрохимические методы и в редких случаях коагуляцию и электрокоагуляцию [31-43].

#### **Литература**

1. Малахов И.А. Экономичные малоотходные технологии подготовки воды на ТЭС и в котельных // Энергосбережение и водоподготовка. 2003, № 1. С. 24-25.
2. Бирагова Н.Ф. Электрохимический способ очистки сточных вод спиртового завода // Экология и промышленность России. 2004 № 12. С. 18-19.
3. Андреев А.Г. Об экономической эффективности акустических, противонакипных устройств в системах ГВС / Андреев А.Г., Панфиль П.А. Паньшин А.С. // Новости теплоснабжения. 2004. № 6 (46). С. 51-52.
4. Панфиль П.А. Ультразвуковая технология предотвращения образования накипи / Панфиль П.А, Андреев А.Г. // Новости теплоснабжения. 2001, № 7 (11). С. 43-45.
5. Щелоков Я.М. О магнитной обработке воды // Новости теплоснабжения. 2002. № 8 (24). С. 41-42.
6. Банников В.В. Проблемы накипи и энергосбережения // Энергосбережение. 2005, №3. - С. 58-60.
7. Казимиров О.Е. Новый электрохимический способ водоподготовки для водогрейных котельных и тепловых пунктов // Новости теплоснабжения. 2001 № 12 (16). С. 43-45.
8. Беляк А.А. Эффективность ультрафильтрационных мембран при очистке московской воды /Беляк А.А., Гонтовой А.В. Смирнов А.Д., Коверга А.В., Арутюнова И.Ю



// Водоснабжение и санитарная техника. 2008. № 7. С. 15-20.

9. Андрианов А.П. Перспективы применения мембранных методов ультрафильтрации и нанофильтрации на крупных водопроводных станциях Андрианов А.П., Первов А.Г. // Водоочистка. 2007. № 2. С. 10-15.
10. Первов А.Г. Метод ультрафильтрации в современном водоснабжении /Первов А.Г., Андрианов А.П. // Водоочистка. 2006, № 12. С. 11-14/
11. Первов А.Г. Установки обратного осмоса в схемах подготовки воды для паровых котлов /Первов А.Г. Бондаренко В.И. // Водоснабжение и санитарная техника. 2005. № 6. С. 17-23.
12. Громов С.Л. Использование современных интегрированных мембранных технологий для улучшения качества питательной воды на предприятиях энергетики/ Громов С.Л., Ковалев М.П., Сидоров А.Р., Лысенко С.Е., Самодуров А.Н., Пантелеев А.А.// Водоочистка. 2007. № 8. С. 13-16/
13. Черкасов С. Обратный осмос: теория, практика, рекомендации // Энергослужба предприятия. Апрель 2006. С. 21-23/
14. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. д.т.н., действительного члена Академии промышленной экологии С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
15. Долгополов П.И. Особенности реагентного умягчения подземных вод и концентрата обратноосмотических установок в вихревых реакторах /Долгополов П.И., Амосова Э.Г., Журавлев С.П. // Водоснабжение и санитарная техника. 2008. № 2. С. 32-37.
16. Вурдова Н.Г. Фомичев В.Т. Электродиализ природных и сточных вод. Москва: АСВ, 2001. 144 с.
17. www.bw-ltd.ru
18. Казимиров Е.К. Теоретические и практические аспекты использования электрохимического антинакипного способа водоподготовки /Казимиров Е.К., Казимиров О.Е. // Энергосбережение и водоподготовка. 2008, № 5. С. 27-31.
19. Дресвянников А.Ф. Электрохимическая очистка воды / Дресвянников А.Ф., Дресвянников Ф.Н., Ситников С.Ю. // Казань: Фен, 2004. 178 с.
20. Смагин В.Н. Обработка воды методом электродиализа, М.: Стройиздат, 1986. 171 с.
21. Надысев В.С. Опыт электрохимической очистки природных и сточных вод / Надысев В.С., Безгина И.М.. // М.: Химия, 1974. 24 с.
22. Пилипенко А.Т. Комплексная переработка минерализованных вод. Киев: Наукова думка, 1984. 283 с.
23. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учеб. пособие для

вузов. Изд-2. В 2-х кн. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. 368 с.

24. Lacey R.E. Effect of economic and technical factors on the cost of demineralization by electro dialysis / Lacey R.E., Lang E.W. and Huffman E.L. // Saline Water Conversion, Chemistry of Water Supplies, 1962. Volume 2, Number 1. Page No. 31

25. Тихомолова К.П. Электроосмос. М.: Химия, 1989. 248 с.

26. Хванг С.-Т. Мембранные процессы разделения / Хванг С.-Т., Каммемейер К. // Пер. с англ. Под ред. проф. Дытнерского Ю.И. М.: Химия, 1981. 464 с.

27. Федоренко В. Производство ультрачистой воды методом непрерывной электродеионизации // Химико-фармацевтический журнал. 2003, т. 37. С. 49–52.

28. Демидова Ю.М. Повышение эффективности процесса электрохимического умягчения воды в системах водоподготовки малых объектов теплоэнергетики / Демидова Ю.М., Шинкевич Е.О., Лаптев А.Г. // Изв. высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2009. № 7-8. С. 106-109.

29. Шинкевич Е.О. Исследование интенсификации процесса умягчения воды в электрохимических ячейках диафрагменного электролизера в системах водоподготовки на малых объектах теплоэнергетики / Шинкевич Е.О., Демидова Ю.М., Лаптев А.Г. // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2009, № 5-6. С. 97-101.

30. Демидова Ю.М. Повышение качества электрохимического обессоливания воды путем дозирования углекислоты / Демидова Ю.М., Шинкевич Е.О., Лаптев А.Г. // Вода: химия и экология. 2009. № 2, С. 13-16

31. Рихтер Л.А., Волков Э.П., Покровский В.Н. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов ТЭС. М.: Энергоиздат, 1981. 198 с.

32. Экология энергетики. Под ред. Путилова В.Я. М.: МЭИ, 2003. 388 с.

33. Абрамов А.И. Повышение экологической безопасности ТЭС / Абрамов А.И., Елизаров



Д.П., Ремезов А.Н., Седлов А.С., Стерман Л.С., Шищенко В.В. // Учеб. пособие. М.: МЭИ, 2001. 402 с.

34. Daniels David. Powerplants learn to reuse, recycle // Power (USA). 2001. V. 145. № 5. P. 45-54.

35. Лаптедутьче Н.К. Очистка сточных вод ТЭС от нефтепродуктов / Лаптедутьче Н.К., Сергеева Е.С. // В сб.: Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии. Казань: КГТУ, 2004. С. 86-90.

36. Ильин В.И. Очистка сточных вод тепловых электрических станций / Ильин В.И., Кисиленко П.Н., Костюченко В.В., Колесников В.А., Терпугов Г.В. // Водоочистка. 2006. № 10. С. 28–30.

37. Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1977. 156 с.

38. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в промышленности / Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. // Л.: Химия, 1977. 356 с.

39. Пономарев В.Г. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. // М.: Химия, 1985. 184 с.

40. Копылов А.С. Водоподготовка в энергетике / Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф. // Учебное пособие для вузов. М.: Издательство МЭИ, 2003. 309 с.

41. Берне Ф. Водоочистка. Очистка сточных вод нефтепереработки. / Берне Ф., Кардонье Ж., пер. с фр. // Под ред. Роздина М.А., Хабаровой Е.Н. М.: Химия, 1997. 152 с.

42. Фарахов М.И. Энергосберегающие модернизации установок на предприятиях нефтегазохимического комплекса / Фарахов М.И., Лаптев А.Г., Минеев Н.Г. // Химическая техника, 2008. № 12. С. 4-7.

43. Лаптев А.Г. Гидромеханические процессы в нефтехимии и энергетике / Лаптев А.Г., Фарахов М.И. // Пособие к расчету аппаратов Казань: Изд-во Казанского Университета, 2008. 720 с.



A.G. Laptev, E.S. Sergeeva

## WATER TREATMENT AND WASTEWATER PURIFICATION IN POWER SYSTEMS. Part 1.

A critical review of water treatment and wastewater purification on thermal electric power

stations and industrial plants has been made

**Key words:** water hardness, softening, oil products, sedimentation, sorption purification





# Воздействие МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФРАКЦИЙ железо-марганцевых конкреций и сопутствующих им ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ на пелагические гетеротрофные

## БАКТЕРИИ

**Изучалась динамика численности морских гетеротрофных бактерий в присутствии донных отложений, мелкодисперсной фракции железо-марганцевых конкреций, а также их смеси. Эксперимент проводился в ходе 26-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» в лабораторных условиях на материале, собранном в Западно-Австралийской котловине (Индийский океан). Показано, что донные отложения могут служить для гетеротрофных бактерий источником органических веществ, а также субстратом для прикрепления. Добавление донных отложений стимулирует как развитие гетеротрофных бактерий, так и их оседание на дно вместе с частицами взвеси. Добавление мелкодисперсной фракции железо-марганцевых конкреций угнетает рост гетеротрофных бактерий за счет токсичного действия тяжелых металлов, выделяемых из конкреций в воду.**



в настоящее время способ промышленной добычи конкреций неизбежно приводит к резкому повышению концентрации взвешенных частиц в морской воде в районе добычи [3]. Мало того, современные технологии, как правило, не предусматривают непосредственного использования ЖМК в качестве руды, а требуют ее предварительного обогащения [4]. Соответствующее обогатительное производство экономически целесообразно будет организовать вблизи места добычи конкреций, то есть зачастую в открытом океане, что приведет к поступлению в океан огромного количества взвешенного вещества в виде частиц грунта и мелкодисперсной фракции конкреций. При этом поступление взвешенных частиц, образующихся в качестве отходов обогатительного производства, может значительно превышать то, которое

### Введение

**В** последние десятилетия во всем мире резко возрос интерес к использованию железо-марганцевых конкреций (ЖМК), которые покрывают огромные площади дна в открытых частях Тихого и Индийского океанов, а также в ряде других районов [1, 2]. Повышению интереса к этому виду полезных ископаемых способствует как рост мировых цен на многие металлы, так и постоянное совершенствование технологий освоения подводных месторождений, что может уже в ближайшее время сделать рентабельной промышленную добычу и использование ЖМК. Однако любой предлагаемый

**Ю.Л. Ковальчук\***,  
кандидат  
биологических наук,  
старший научный  
сотрудник,  
Учреждение  
Российской академии  
наук Институт  
проблем экологии  
и эволюции  
им. А.Н. Северцова  
РАН (ИПЭЭ РАН)

\* Адрес для корреспонденции: [wtc-karpov@rambler.ru](mailto:wtc-karpov@rambler.ru)

прогнозируется в результате собственно добычи ЖМК. Даже при заглублении основной массы взвеси под слой термоклина существенная ее часть будет попадать в верхние слои воды, характеризующиеся максимальной продуктивностью. Кроме того, даже находясь под слоем термоклина, мелкодисперсные фракции, характеризующиеся низкой скоростью седиментации, могут распространяться подводными течениями на большие расстояния и, достигнув зон апвеллинга, подниматься на поверхность.

В настоящее время в океан поступает большое количество взвешенных веществ, что обусловлено как природными (вынос терригенного материала за счет континентального стока, эрозия берегов и т.д.), так и антропогенными (сброс в море разного рода отходов, проведение гидротехнических работ) факторами. Однако указанные факторы действуют, главным образом, в прибрежье морей и океанов, тогда как в их открытой части содержание взвешенного вещества в воде продолжает оставаться стабильно низким. Природные факторы, способствующие поступлению большого количества взвешенного вещества в прибрежные районы Мирового океана, существовали на протяжении всей геологической истории. Соответственно, прибрежные экосистемы оказались в большей или меньшей степени адаптированы к происходящему в результате деятельности человека повышению концентрации взвешенных частиц, наблюдаемому в ряде случаев в прибрежных водах. Вместе с тем переход к массовой промышленной добыче ЖМК резко повысит концентрацию взвешенных веществ именно в открытом океане, где сосредоточены основные запасы конкре-

**О.П. Полтаруха,**  
кандидат  
биологических наук,  
старший научный  
сотрудник,  
Учреждение  
Российской академии  
наук Институт проблем  
экологии и эволюции  
им. А.Н. Северцова РАН  
(ИПЭЭ РАН)

ций. Экосистемы открытого океана формировались в условиях низкого содержания взвешенных частиц в воде, поэтому неясно, какое влияние окажет на них интенсивное поступление в воду мелкодисперсных донных отложений, к тому же обогащенных тяжелыми металлами.

В связи с этим целью настоящей работы было на примере гетеротрофных бактерий исследовать воздействие повышенной концентрации мелкодисперсных фракций ЖМК и сопутствующих им донных отложений на планктон верхнего горизонта пелагиали.

## Материалы и методы исследования

Экспериментальные исследования проводились в ходе 26-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» в Индийском океане в районе Западно-Австралийской котловины. Образцы донных отложений, включающих ЖМК, брали с глубины около 5000 м. ЖМК отбирали и высушивали при 105 °С, после чего для получения мелкодисперсной фракции растирали в стерильной агатовой ступке до размеров частиц 0,2 мкм. Навески донных отложений, не содержащие конкреций и других крупных твердых включений, использовали в естественном влажном состоянии, но параллельно определяли их влажность для пересчета на сухую массу. Далее с борта судна на ходу стерильным батометром из нержавеющей стали с глубины 0,5–1,0 м отбирали пробы морской воды, которой заполняли стерильные стеклянные колбы объемом 1 л. Затем в каждую из девяти колб помещали определенное количество



**Таблица 1**

Количество донных отложений и мелкодисперсной фракции ЖМК (в пересчете на сухую массу), добавленной в экспериментальные сосуды

Номер сосуда	Масса внесенного вещества, мг	
	Донные отложения	Мелкодисперсная фракция ЖМК
1	20	-
2	40	-
3	60	-
4	-	25
5	-	50
6	-	100
7	20	25
8	40	50
9	60	100
10 (контроль)	-	-

донных отложений и/или мелкодисперсной фракции ЖМК, после чего колбы закрывали предварительно простерилизованными ватно-марлевыми пробками и оставляли в таком виде на протяжении всего эксперимента. Десятая колба служила контролем – туда к морской воде ничего не добавляли и ее также закрывали ватно-марлевой пробкой. Продолжительность экспозиции всех колб составляла 20 сут. Колбы экспонировались при естественном освещении и температуре 23-25 °С. Масса донного осадка и мелкодисперсной фракции ЖМК, внесенная в экспериментальные сосуды, указана в табл. 1.

Перед началом экспозиции, а также на 3, 6 и 9 сутки методом подсчета в камере Горяева [5, с изменениями] определяли фракционный состав взвеси в каждой колбе. Для этого стерильной микропипеткой из средней части колбы отбирали пробу воды. Эту пробу переносили на рабочую поверхность камеры Горяева, после чего камеру накрывали покровным стеклом, тщательно притирали его и подсчитывали под микроскопом количество частиц на четырех больших квадратах камеры. Площадь каждого квадрата составляла 1/25 мм<sup>2</sup>, а объем воды над ним – 1/25 мм<sup>3</sup>. Содержание взвешенных частиц в 1 мл воды рассчитывали по формуле  $a = 6,25 \cdot v \cdot 10^4$ , где  $a$  – содержание взвешенных частиц в 1 мл воды,  $v$  – суммарное количество частиц в четырех квадратах камеры Горяева. При этом отдельно подсчитывалось количество частиц в каждой из трех размерных фракций: 1 – до 1,5 мкм; 2 – от 1,5 до 3,0 мкм; 3 – свыше 3,0 мкм.

Численность гетеротрофных бактерий перед началом экспозиции, а также на 3, 7, 10, 13 и

20 сутки определялась методом посева на твердую агаровую среду Горбенко № 4 [6].

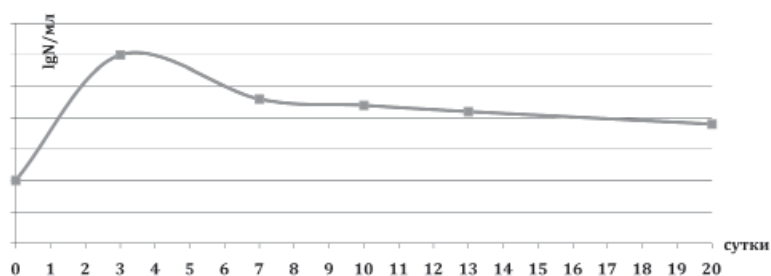
## Результаты и их обсуждение

**Д**инамика численности гетеротрофных бактерий в контрольной и опытных колбах представлена на рис. 1 и 2-4, соответственно. В контрольной колбе развитие гетеротрофных бактерий соответствует известным закономерностям динамики популяций микроорганизмов в периодической культуре (рис. 1).

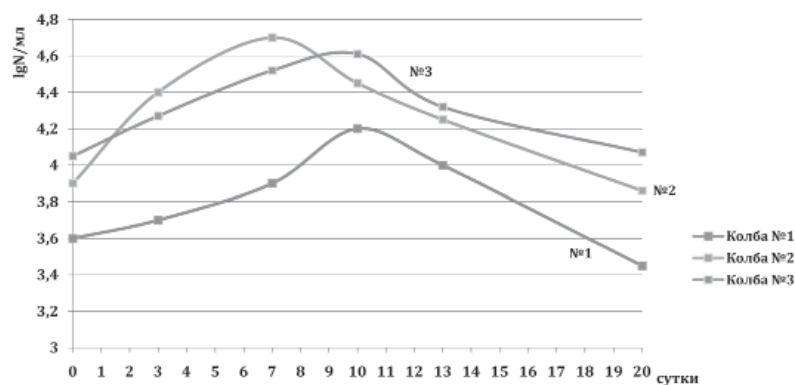
Численность бактерий достигает максимума на 3 сутки экспозиции, после чего начинает снижаться. В интервале 7-10 суток численность бактерий практически стабильна, после чего медленно снижается. При этом на 20 сутки экспозиции численность бактерий все еще превышает первоначальную.

В колбах с добавлением донных отложений (колбы № 1-3) первоначальное увеличение численности бактерий в воде было, в отличие от контроля, менее значительным, хотя и более продолжительным по времени – до 7-10 суток (рис. 2).

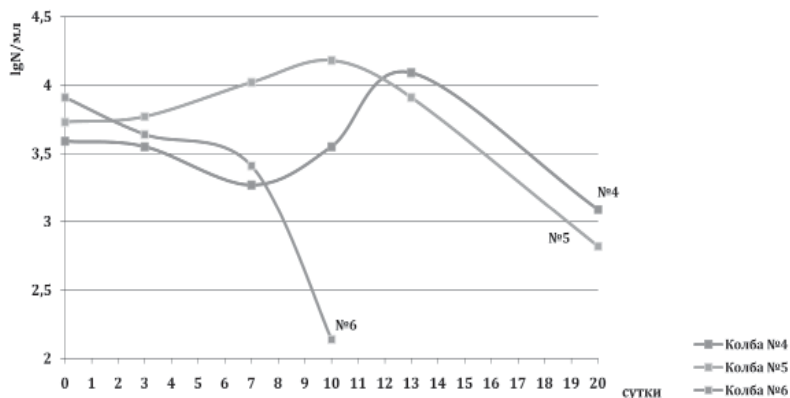
Затем наблюдается более резкое, чем в контроле, уменьшение численности бактерий, так что к концу эксперимента она была пример-



**Рис. 1.** Изменение логарифма концентрации (lgN/мл) гетеротрофных бактерий в контрольной колбе (№ 10).



**Рис. 2.** Изменение логарифма концентрации (lgN/мл) гетеротрофных бактерий в колбах с добавлением донных отложений (№ 1, 2, 3).



**Рис. 3.** Изменение логарифма концентрации (lgN/мл) гетеротрофных бактерий в колбах с добавлением мелкодисперсной фракции ЖМК (№ 4, 5, 6).

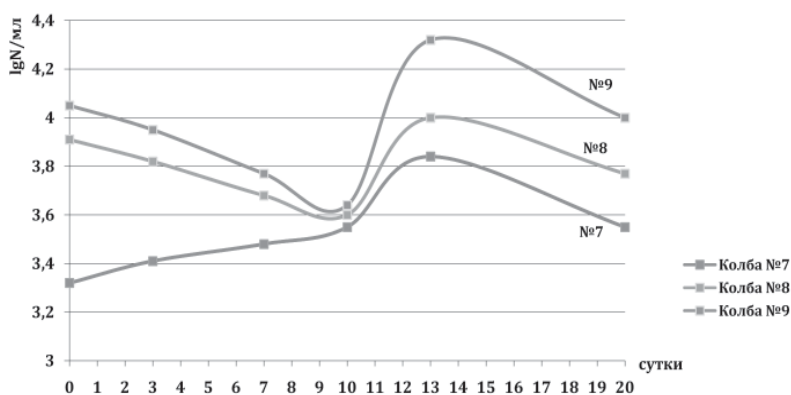
но равна или даже ниже исходной. При этом на 13 сутки эксперимента на частицах осадка в колбах 1-3 при 900-кратном увеличении были выявлены скопления палочковидных (длиной 1-1,5 мкм) и сферических (диаметром 0,8-1,0 мкм) клеток бактерий. По всей видимости, наблюдаемые по сравнению с контрольной колбой различия объяснимы развитием бактерий на взвешенных в воде частицах донных отложений. Это приводит к увеличению массы и размеров частиц и их оседанию на дно вместе с находящимися на их поверхности бактериями. В начальный период эксперимента, когда наблюдается интенсивное размножение бактерий, из-за оседания части бактерий на дно вместе с частицами взвеси, рост численности бактерий, находящихся в воде, происходит медленнее по сравнению с контрольной колбой. Во второй период эксперимента, когда численность бактерий после периода их усиленного роста стабилизируется и начинает постепенно уменьшаться, это уменьшение в колбах № 1-3 происходит быстрее, чем в контроле, также по причине оседания части бактерий



на дно вместе с частицами взвеси. Поскольку донные отложения служат источником необходимых для развития гетеротрофных бактерий органических и минеральных веществ, их добавление в колбы приводит к увеличению продолжительности периода интенсивного развития бактерий, что и видно из сравнения *рис. 1* и *2*.

В колбах с добавлением мелкодисперсных фракций ЖМК наблюдалось заметное угнетение микрофлоры (*рис. 3*).

При этом в колбе № 6, где концентрация мелкодисперсных фракций ЖМК была максимальной, численность гетеротрофных бактерий через 10 суток эксперимента упала почти на 2 порядка, а в дальнейшем наблюдалось практически полное подавление микрофлоры. В колбах № 4 и 5, где концентрация мелкодисперсных фракций ЖМК была ниже, чем в колбе № 6, отмечалось незначительное увеличение численности микроорганизмов, но начиная с 10-13 суток эксперимента происходит резкое снижение численности гетеротрофных бактерий, так что к концу наблюдений их численность



**Рис. 4.** Изменение логарифма концентрации (lgN/мл) гетеротрофных бактерий в колбах с добавлением донных отложений и мелкодисперсной фракции ЖМК (№ 7, 8, 9).

была ниже не только наблюдаемой в контрольной колбе, но и наблюдаемой в колбах 1-3.

Динамика численности гетеротрофных бактерий в экспериментальных колбах, содержащих донные отложения и мелкодисперсную фракцию ЖМК (рис. 4) объясняется различным влиянием этих двух добавок на развитие гетеротрофных бактерий.

Внесение небольшого количества донных отложений и мелкодисперсных фракций ЖМК приводит к торможению роста популяции микроорганизмов в первые 10 суток эксперимента из-за токсичного действия ЖМК, как видно на графике, относящемся к колбе № 7. Затем микроорганизмы постепенно адаптируются к токсичному действию ЖМК, и их численность в интервале 10-13 суток повышается более интенсивно. В дальнейшем наступает спад численности гетеротрофных микроорганизмов, вызванный недостатком питания. В колбах № 8 и 9 динамика численности гетеротрофных бактерий демонстрирует сходную картину за исключением того, что из-за большего количества мелкодисперсной фракции ЖМК вода в них содержит больше тяжелых металлов. Поэтому в колбах № 8 и 9 в первые десять суток эксперимента вместо умеренного роста численности микрофлоры наблюдается ее умеренное снижение. Однако в дальнейшем, как и в колбе № 7, происходит адаптация гетеротрофных бактерий к токсичному действию ЖМК. В период 10-13 суток эксперимента из-за большего количества донных отложений и, соответственно, органических веществ, в колбах № 8 и 9 наблюдается более интенсивный рост численности гетеротрофных бактерий. Также как и в колбе № 7 и, вероятно, по той же причине, после 13 суток эксперимента наблюдается снижение численности гетеротрофных бактерий.

В табл. 2 представлены данные о динамике перераспределения различных фракций взвеси в воде.

Естественно, что вследствие оседания взвешенных частиц, их концентрация в воде, за немногими исключениями, постепенно падает. При этом доля самой мелкой (до 1,5 мкм) фракции практически во всех случаях возрастает. Это связано не только с тем, что скорость ее оседания существенно ниже, чем у более крупных фракций, но и с тем, что к фракции до 1,5 мкм относятся гетеротрофные бактерии, численность которых в большинстве колб на 9 сутки была выше, чем к началу эксперимента. Линейная скорость оседания частиц разных размерных фракций донных отложений была рассчитана по таблице Свердрупа, Джонсона, Флеминга

**Таблица 2**

Динамика изменения концентраций частиц разных размерных фракций в опытных сосудах, 104 шт/мл

Номер сосуда	Срок экспозиции, сут	Размерная фракция		
		до 1,5 мкм	1,5-3,0 мкм	более 3,0 мкм
1	0	256,25	175,00	125,00
	3	210,50	120,00	45,00
	6	106,25	37,50	0,00
	9	106,25	25,00	0,00
2	0	737,50	375,00	162,50
	3	104,00	98,00	37,50
	6	93,75	37,50	6,25
	9	50,00	31,25	12,50
3	0	1012,50	918,75	500,00
	3	145,00	75,00	43,00
	6	62,50	18,75	18,75
	9	62,50	31,26	0,00
4	0	193,75	37,50	81,25
	3	75,00	31,25	18,75
	6	68,75	31,25	18,75
	9	31,25	37,50	0,00
5	0	356,25	218,75	300,00
	3	75,00	98,00	106,00
	6	37,50	31,25	43,75
	9	62,50	25,00	18,75
6	0	250,00	156,25	306,25
	3	62,50	18,75	37,50
	6	12,50	6,25	18,75
	9	37,50	0,00	12,50
7	0	406,25	368,75	293,75
	3	125,00	106,00	47,00
	6	25,00	25,00	18,75
	9	168,25	93,75	25,00
8	0	525,00	312,50	518,75
	3	Не определялось	Не определялось	Не определялось
	6	25,00	43,75	0,00
	9	125,00	81,25	62,50
9	0	1300,00	912,50	631,25
	3	168,25	106,00	168,00
	6	68,75	31,25	31,25
	9	43,75	25,00	31,25
10	0	50,00	0,00	6,25
	3	25,00	0,00	6,25
	6	25,00	25,00	6,25
	9	68,75	18,75	12,50

[7] исходя из того, что средняя плотность взвешенных частиц донных отложений составляет  $1,1 \text{ г/см}^3$ , а скорость оседания меняются пропорционально разности между плотностью частицы взвеси и окружающей воды. При этом средняя скорость оседания составила для частиц размерной фракции до  $1,5 \text{ мкм}$  –  $4,8 \text{ см/сут}$ , для фракции  $1,5\text{-}3,0 \text{ мкм}$  –  $19,4 \text{ см/сут}$ , для фракции свыше  $3,0 \text{ мкм}$  –  $77,4 \text{ см/сут}$ . Аналогичным образом была рассчитана средняя скорость оседания взвешенных частиц ЖМК, плотность которых составляла  $2,0 \text{ г/см}^3$ . Эта скорость составила для частиц размерной фракции до  $1,5 \text{ мкм}$  –  $5,6 \text{ см/сут}$ , для фракции  $1,5\text{-}3,0 \text{ мкм}$  –  $23 \text{ см/сут}$ , для фракции свыше  $3,0 \text{ мкм}$  –  $90 \text{ см/сут}$ .

## Заключение

Результаты проведенного исследования свидетельствуют, что влияние промышленной добычи ЖМК и сброса в океан отходов их первичной переработки (обогащения) на гетеротрофные бактерии верхнего горизонта пелагиали может быть двояким. С одной стороны, поступление в воду донных отложений создаст для гетеротрофной микрофлоры дополнительный источник органических веществ и субстрата для обрастания, что будет стимулировать ее рост. С другой стороны, из попадающих в воду частиц

## Ключевые слова:

гетеротрофные бактерии, железо-марганцевые конкреции, донные отложения, Индийский океан, Западно-Австралийская котловина

ЖМК, особенно мелкодисперсных, будут выщелачиваться тяжелые металлы. Их токсичное действие будет подавлять не только микрофлору, но и развитие большинства других групп гидробионтов.

## Литература

1. Батулин Г.Н. Руды океана. М.: Наука, 1993. 304 с.
2. Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный Мир, 1998. 340 с.
3. Технология добычи полезных ископаемых со дна озер, морей и океанов / Под ред. В.В. Ржевского. М.: Недра, 1979. 381 с.
4. Теляков Н.М. Энергосберегающая технология переработки железомарганцевых конкреций / Н.М. Теляков, И.А. Федоров // Горный журнал. 1997. № 3. С. 15–19.
5. Владимирова М.Г. Интенсивная культура одноклеточных водорослей / М.Г. Владимирова, В.Е. Семенов. М.: Изд. АН СССР, 1962. 60 с.
6. Горбенко Ю.А. Экология морских микроорганизмов перифитона. Киев: Наукова думка. 1977. 252 с.
7. Sverdrup H.V. The oceans, their physics, chemistry and general biology / H.V. Sverdrup, M.W. Johnson, R.H. Fleming. New York, 1942. 1084 p.



Yu.L.Kovalchuk, O.P. Poltarukha

## THE INFLUENCE OF FINE IRON-MANGANESE CONCRETION FRACTION AND BOTTOM SEDIMENTS ACCOMPANYING THEM ON PELAGIC HETEROTROPHIC BACTERIA

The marine heterotrophic bacteria dynamics in the presence of bottom sediments, fine iron-manganese concretion fraction, and also their admixtures was studied. These experiment was spent during 26-th cruise of RV «Professor Vodjaniitsky» in vitro on a material collected in the Western-Australian depression region (Indian ocean). It is shown that bottom

sediments can serve a source of organic substances for heterotrophic bacteria, and also substrate for their attachment. Addition of bottom sediments stimulates both development heterotrophic bacteria, and their settling-out for a bottom together with suspension particles. Addition of fine iron-manganese concretion fraction suppresses heterotrophic bacteria

growth because of toxic action of heavy metals which are allocated from concretion in water.

**Key words:** heterotrophic bacteria, iron-manganese concretions, bottom sediments, Indian Ocean, Western Australian depression

# Сравнение сорбента МИУ-С с различными АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ с помощью экспресс-метода контроля **МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО**

**Сорбент МИУ-С широко и успешно применяется в фильтрах водоподготовки и водоочистки. В технической и справочной литературе по водоочистке параметр «осветляющая способность по метиленовому голубому, мг/г» используется для характеристики сорбентов. Применение экспресс-метода для оценки указанного параметра при сравнении различных сорбентов с МИУ-С позволило уточнить область применения метиленового голубого для характеристики сорбентов.**

## Введение

**С**орбционная активность различных материалов в справочной литературе характеризуется сорбцией красителя метиленового голубого (МГ) с брутто-формулой по системе Хилла –  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  с размером молекулы около 1,5 нм и молекулярным весом 319,86 мг [1]. Использование МГ очень удобно, т.к. позволяет легко оценить эффективность обесцвечивания синего раствора. Инструментальные методики контроля качества сорбентов по сорбционной емкости МГ (ЕМ) были разработаны для березовых углей ОУ [2] и БАУ [3]. Впоследствии по этим методикам стали оценивать различные материалы, используемые для очистки воды, широко варьируя параметры сорбционного процесса и без учета стереохимического строения МГ, влияющего на его сорбцию из воды.

Размер молекулы МГ не позволяет ей проникать в микропоры. Применение сорбентов с переходными порами (мезопорами) радиусом 2-50 нм по классификации ИЮПАК для извлечения крупномолекулярных примесей происходит при более эффективном использовании поверхности порового пространства.

Площадь поверхности переходных пор обычно определяется методом Брунауэра, Эммета и Теллера по емкости мономолекулярного

**М.Г. Тарнопольская\***,

кандидат технических наук, старший научный сотрудник, директор ООО «МИУ-Сорб»

**Е.А. Соловьева,**

научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт проблем комплексного освоения недр РАН



слоя жидкого азота при температуре – 196 °С на поверхности измельченного до размера 0,25-0,5 мм, высушенного и дегазированного образца.

Сорбент МИУ-С, производимый ООО «МИУ-Сорб» из длиннопламенных каменных углей, имеет БЭТ-поверхность в пределах 70-120 (в среднем 80) кв.м/г. Для природных углей БЭТ-поверхность характеризует только поверхность, занятую мезопорами, т.к. при низких температурах сорбционное пространство микропор в природных углях сжимается, чем предотвращается диффузия жидкого азота в микропоры. Мезопористая поверхность МИУ-С состоит из пор радиусом около 2 нм [4].

На поверхности МИУ-С присутствуют активные карбоксильные и фенольные группы, способные к гидролитической сорбции катионов и анионов. Поровое и химическое строение МИУ-С обеспечивает высокий

\* Адрес для корреспонденции: [sorbent@migmail.ru](mailto:sorbent@migmail.ru)

эффект его применения в фильтрах очистки воды не только от молекул нефтепродуктов, но и от катионов и анионов металлов, аминов и нитратов, СПАВ различного заряда и пр. Стандартное определение ПСОЕ [5] образцов МИУ-С 1 фракцией 2-5 мм, МИУ-С 2 фракцией 0,7-3 мм и МИУ-С 3 фракцией 0,7-2 мм с поверхностью 74 кв.м/г составило, соответственно, по анионам 348, 404 и 462 мг-экв/г, по катионам 372, 458 и 476 мг-экв/г и для 0,25-0,5 мм – 600 мг-экв/г. Буферность щелочных и кислых растворов в присутствии МИУ-С позволяет, в частности, при регенерации МИУ-С щелочным раствором в фильтрах очистки воды от нефтепродуктов не осуществлять принудительную нейтрализацию [6].

Мезопористый характер порового пространства МИУ-С и наличие активных поверхностных радикалов на его поверхности позволило нам использовать его как эталон для сравнения с другими материалами, отличающимися поровым или химическим строением, используя ЕМ в качестве индикатора активности.

Исследованиями, результаты которых представлены ниже, мы попытались установить зависимость между ЕМ и величиной БЭТ-поверхности различных сорбентов, различающихся поровой структурой, фракционным составом и химической активностью, а также влияние на ЕМ условий контакта сорбента с

**Ключевые слова:**  
экспресс-метод,  
метиленовый голубой,  
сорбенты,  
МИУ-С,  
нефтепродукты

раствором МГ. Кроме того, в нашу задачу входила проверка возможности применения ЕМ для характеристики сорбентов, используемых для очистки воды от нефтепродуктов.

## Материалы и методы исследования

**Д**ля сравнительной оценки влияния структуры пор аналогичные опыты были проведены на активных углях различного порового строения и величины БЭТ-поверхности: БАУ, имеющего поры различного размера, микропористых СПБ и Zobelle и сорбенте китайского производства – *Anji Huasen Bamboo*. Длиннопламенные угли из разных месторождений, несмотря на одинаковую степень метаморфизма, широко варьируются по структуре порового пространства и химическому строению поверхности и не все длиннопламенные угли могут использоваться для очистки воды. Поэтому одновременно с опытами на нескольких образцах нашего сорбента МИУ-С, имеющих различную БЭТ-поверхность, было проведено исследование эффективности сорбции МГ на 2-х образцах длиннопламенных углей Д 1 и Д 2, отобранных из разных пластов одного месторождения Кузнецкого угольного бассейна с малой величиной БЭТ-поверхности.





Для определения ЕМ использовался экспресс-метод визуального контроля процесса обесцвечивания раствора МГ в течение 2-часового статического контакта. Соотношение массы сорбента и концентрации МГ в опытах было принято из условия возможности и достоверности визуального определения объема обесцвеченного раствора красителя. Для статического двухчасового контакта предварительно высушенного образца сорбента весом 1 г ( $\pm 0,001$  г) с раствором МГ концентрацией 0,01 %, 0,015 %, 0,05 % и 0,15 % раствор МГ прибавляли порциями по 1-5 мл, встряхивали, закрывали колбу пробкой и оставляли без перемешивания. Если раствор обесцвечивался менее чем за 2 ч, то к нему на 2 ч добавляли следующую порцию в объеме 1мл исходного раствора и так продолжали до полного обесцвечивания последней порции раствора. Количество обесцвеченного раствора соответствовало объему раствора, обесцвеченного не более чем за 2 ч. Разница между результатами параллельно проведенных опытов составила 6-10 %. Для сравнения активности различных сорбентов использовалось несколько фракций с обязательным включением фракции 0,25-0,5 мм, использованной нами при определении БЭТ-поверхности.

**Таблица 1**

Сорбционная емкость различных сорбентов по метиленовому голубому

№	Наименование сорбента	БЭТ-поверхность, м <sup>2</sup> /г	Фракция, мм	Концентрация раствора МГ, %			
				0,01	0,015	0,05	0,15
				Сорбционная емкость, мг/г			
1	МИУ-С	85	0,25-0,5	1,1	1,6	–	–
2	МИУ-С	85	0,063-0,25	–	2,9	–	–
3	МИУ-С	74	0,7- 3,0	0,6	0,9	2	3
4	МИУ-С	74	0,25 – 0,5	0,9	1,3	2,8	4,5
5	МИУ-С	74	0,063-0,25	2,1	2,9	5,25	6,75
6	МИУ-С	74	< 0,063	6,2	9,3	15	24
7	МИУ-С	66	0,25-0,5	0,8	1,05	–	–
8	МИУ-С	66	0,063-0,25	–	1,9	–	–
9	Д 1	2,2	0,5-2,0	–	1,05	–	–
10	Д 1	2,2	0,25-0,5	–	1,35	–	–
11	Д 1	2,2	0,063-0,25	–	3,15	–	–
12	Д 1	2,2	<0,063–	–	9,0	–	–
13	Д 2	1,8	0,25-0,5	–	0	–	–
14	БАУ	396	2,0-5,0	–	–	–	10,5
15	БАУ	396	0,25-0,5	2,5	3,75	–	18
16	БАУ	396	0,063-0,25	–	7,8	–	–
17	СПБ	825	0,25-0,5	0,8	1,05	–	–
18	Zobelle	882	0,25-0,5	1,1	1,5	–	–
19	Anji Huasen Bamboo Carbon	99	0,25-0,5	0,3	0,3	–	–

Примечание: символ «–» означает отсутствие данных

Проверка влияния внешнекинетической диффузной составляющей на ЕМ проводилась варьированием продолжительности статического контакта и перемешиванием на шуттель-аппарате, влияние внутренней диффузии проявилось при варьировании фракционного состава сорбентов.

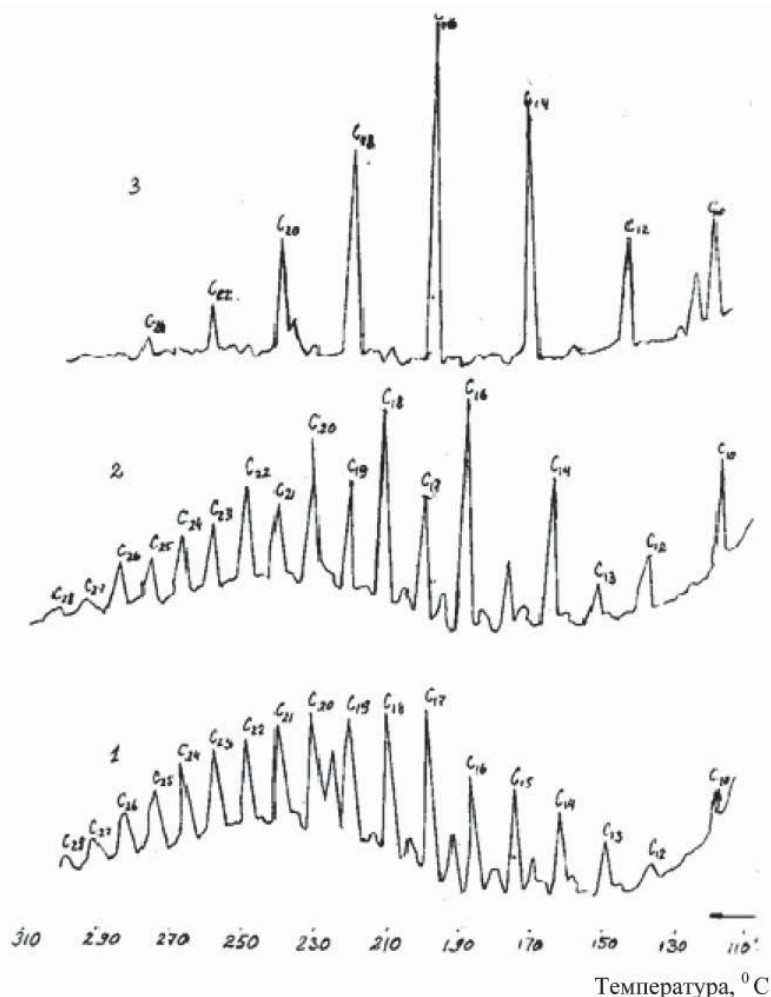
## Результаты и их обсуждение

Параметры и результаты исследования приведены в *табл. 1* и на *рис. 1, 2*. Как видно из *табл. 1* величина ЕМ всех образцов МИУ-С при неизменном поровом и химическом строении зависит от трех параметров – величины поверхности и фракционного состава сорбента, а также исходной концентрации обесцвеченного раствора (до определенной границы), что не противоречит общеизвестным положениям процесса сорбции. Для определения значимости этих параметров при выводе обобщенной характеристики сорбентов интересны конкретные цифры этих зависимостей. Увеличение поверхности МИУ-С с 66 до 85 кв/мг увеличило ЕМ из раствора концентрацией 0,01 и 0,015 % на 40-50 %. Однако при тех же условиях сорбционного процесса превышение поверхности микропористых акти-

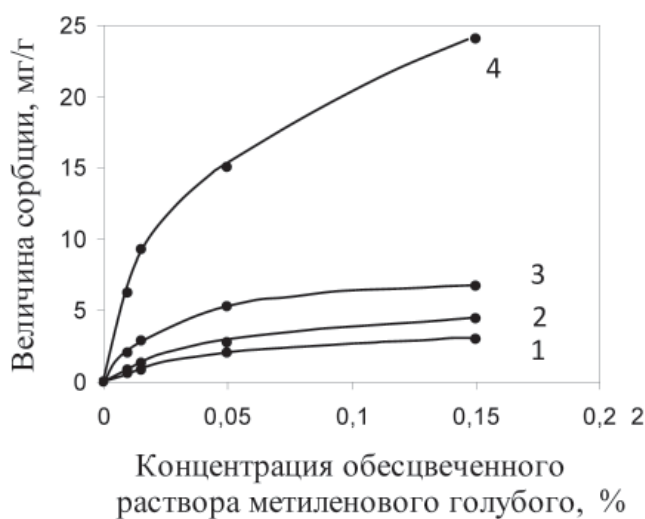
вированных углей над поверхностью МИУ-С почти в 10 раз не обеспечило соответствующего повышения ЕМ, эта величина соответствовала ЕМ на МИУ-С. Относительная малая величина БЭТ-поверхности используемого нами образца БАУ по сравнению с известными данными объясняется его длительным хранением в условиях доступа воздуха, окисляющего угольную поверхность и увеличивающего количество карбоксильных и фенольных групп в составе угольной поверхности.

Изучение влияния окисленной поверхности на ЕМ проводилось испытанием сорбционной активности двух образцов длиннопламенного угля – Д 1 и Д 2 с малой величиной БЭТ-поверхности. Как видно из табл. 1, несмотря на близкие условия генезиса, обусловленные тем, что оба образца были взяты из одного угольного месторождения, отсутствие поровой структуры в Д 1 не повлияло на его достаточно большую ЕМ, сравнимую с ЕМ МИУ-С, в то время, как контакт Д 2 с раствором МГ никак не влиял на его цвет при одинаковой величине поверхности этих образцов. Мы предполагаем, что большая величина ЕМ на Д 1 обусловлена наличием на его поверхности большого количества карбоксильных групп, обуславливающих гидролитическую сорбцию молекул МГ.

Возможность применения МГ при выборе сорбентов очистки от нефтепродуктов изучалась на основе сравнения данных многолетнего исследования работы фильтров с МИУ-С с результатами экспериментов, изложенными в статье. С увеличением концентрации обесцвеченного раствора красителя более 0,15 % величина ЕМ изменяется незначительно и для МИУ-С 2 фракционным составом 0,7-3 мм максимальная величина ЕМ составила около 3 мг/г. В поверхностном стоке с территорий предприятий различного профиля в основном содержатся нефтепродукты с 8 – 29 углеродными атомами и с преобладанием углеводородов C13-C20 [6], которые имеют молекулярный вес более 170 г и длину молекул более 2 нм. Более чем 20-летний опыт использования МИУ-С в фильтрах очистки нефтепродуктов показал, что извлечение нерастворенных нефтепродуктов в области концентрацией от 1 до 20 мг/л без регенерации обеспечивалась до исчерпания сорбционной емкости, равной 30-50 мг/г. При очистке воды от растворенных нефтепродуктов для снижения концентрации с 1 мг/л до ПДК регенерация сорбента МИУ-С требовалась по исчерпанию емкости, равной 3-5 мг/г. Эта величина близка значению максимальной величины ЕМ.



**Рис. 1.** Состав мазутосодержащей воды, определенный методом ХДС: 1 – перед очисткой без отделения полярных включений; 2 – перед очисткой после отделения полярных включений фильтрованием экстракта углеводородов  $CCl_4$  через  $Al_2O_3$ , концентрация н/п по ИК-спектру 18,5 мг/л; 3 – в фильтрате МИУ-С с концентрацией н/п 1,2 мг/л после отделения полярных включений из экстракта.



**Рис. 2.** Графики обесцвечивания раствора метиленового голубого сорбентом МИУ-С фракциями: 1 – 0,7-3 мм; 2 – 0,25-0,5 мм; 3 – 0,063-0,25 мм; 4 – <0,063 мм

Максимальная величина ЕМ на БАУ предполагает предпочтение этого сорбента перед прочими, если не учитывать его низкую прочность. Однако поверхностный сток Вентспилского порта, очищаясь последовательно через двухслойную загрузку с МИУ-С1 над песком на первой ступени фильтра воды от нефтепродуктов, затем через микропористый активный уголь фирмы NORIT, не имеющий пор радиусом 2 нм, на второй ступени, и затем через БАУ на третьей ступени оставался с концентрацией нефтепродуктов 0,2-0,6 мг/л. При этом в первом фильтре концентрация нефтепродуктов снижалась с 1,8-18 до 1,1-0,3 вне зависимости от начальной концентрации. Микропористый активный уголь снижал концентрацию нефтепродуктов до 0,3-0,9 мг/л. Применение БАУ на третьей ступени фильтрования поверхностного стока с территорий кондитерских фабрик в некоторых случаях уменьшало концентрацию нефтепродуктов после МИУ-С в пределах точности анализа, используемого при определении ПДК рыбохозяйственных водоемов. Как показали наши исследования [6], при фильтровании поверхностного стока через МИУ-С в первую очередь извлекались углеводороды с нечетным числом атомов углерода, оставляя в фильтрате преимущественно углеводороды с четным числом атомов (рис 1). Очевидно, МИУ-С извлекает не только нейтральные углеводороды с четным числом углеродных атомов посредством физической сорбции, но также и углеводороды нефти, имеющие заряд, за счет ионного взаимодействия с радикальными группами поверхности. Можно предположить, что отражаемое Протоколами анализа поверхностных вод извлечение из воды «СПАВ сорбентом МИУ-С» протекает в соответствии с описанным выше процессом, в частности, фильтр с МИУ-С2 высотой 0,5 м уменьшил концентрацию СПАВ с 0,44 до 0,08 мг/л.

Использование МГ для характеристики сорбентов с активной поверхностью связано с тем, что на процесс сорбции в этом случае одновременно влияют силы физической сорбции Ван-дер-Ваальса и ионного взаимодействия катиона метиленового голубого с ионизированной поверхностью сорбентов. Молекула МГ имеет форму многогранника с неравномерным распределением электронной плотности, что влияет на площадь, занимаемую ею на поверхности сорбента. Например, при сорбции МГ графитовой поверхностью из водного раствора площадь, занимаемая адсорбированной молекулой этого красителя под действием дисперсионных сил физической адсорбции, при гори-



зонтальной ориентации равна 135 кв. ангстрем, а при вертикальной ориентации – 75. На химически активных поверхностях процесс физической сорбции МГ осложняется ионным обменом. Это приводит к увеличению площади, занимаемой этой молекулой на поверхности монтмориллонита, в частности, до 340 кв. ангстрем, что соответственно уменьшает емкость сорбционной поверхности [7].

Зависимость ЕМ от фракционного состава сорбента при варьировании концентрации исходного раствора можно проследить по графикам обесцвечивания образцами МИУ-С с площадью 74 кв.м/г, отличающихся фракционным размером на рис. 2.

Сравнение графиков показывает как уменьшение размера частиц сорбента при одинаковых параметрах опыта увеличивает ЕМ. Влияние фракционного состава сорбента на величину сорбции может быть связано с кинетикой сорбции в условиях эксперимента. Известно, что на кинетику сорбции влияют как условия обеспечения подвода молекулы к поверхности сорбента, т.е. внешняя диффузия молекулы МГ в объеме водного раствора и в тонком слое воды, контактирующем с поверхностью сорбента, так и продолжительность перемещения молекулы МГ по порам сорбента до контакта с центром сорбции, т.е. внутренняя диффузия. Очевидно, что чем меньше размер частиц сорбента, тем лучше условия внутренней диффузии и сорбционная емкость в большей степени зависит от внешней диффузии. Для проверки влияния внешнедиффузионной кинетической составляющей процесса сорбции на величину ЕМ мы проанализировали скорость обесцвечивания раствора разными сорбентами с одинаковым размером частиц, равным 0,25-0,5 мм, в статических условиях и при интенсивном перемешивании фаз на шуттель-аппарате.

Наибольшую скорость обесцвечивания в начальных порциях раствора до общей величины ЕМ, равной 2 мг/г, показывал БАУ – первые порции раствора МГ становились бесцветными через 5 мин контакта, после чего продолжительность обесцвечивания увеличивалась до 2 ч. Увеличение длительности контакта сорбента с раствором МГ до 24 ч увеличивало ЕМ на БАУ не более, чем на 4 %. Аналогично БАУ на МИУ-С увеличение продолжительности контакта фаз до 24 ч также увеличило ЕМ на 4-5 %, а до 72 – на 10 %. При определении ЕМ на микропористых сорбентах и на графической поверхности Anji Huasen Bamboo увеличение продолжительности контакта не изменяло величину ЕМ.

Аналогичный характер режима скорости обесцвечивания БАУ и МИУ-С говорит об аналогии строения порового пространства, участвующего в сорбции МГ, а также о возможности повышения ЕМ при интенсификации внешней диффузии. Изучение влияния внешнедиффузионной составляющей кинетики сорбции дополнительно проводилось на угольном образце Д 1, практически не имеющим внутренних пор. Было установлено, что увеличение длительности контакта с 2 ч до 24 ч никак не повлияло на величину ЕМ, равную 1,05 мг/г для фракции 0,7-2 мм и 1,35 мг/г для фракции 0,25-0,5 мм. Использование шуттель-аппарата в течение 10-часового контакта позволило увеличить ЕМ в первом случае на 30 % до 1,35 мг/г, а во втором на 50 % до 2,1 мг/г.

В условиях динамического режима сорбции при фильтровании раствора через сорбент лучшие условия контакта соответствуют большим скоростям потока и меньшим фракционным размерам сорбентов. Но эти условия зачастую вступают в противоречие с технологическими задачами очистки воды, т.к. требуют увеличения длины фильтрующего слоя и создают условия для увеличения потерь напора, особенно при наличии в воде грубодисперсных примесей.

## Заключение

**Р**езультаты проведенных экспериментов с применением нового экспресс-метода для контроля обесцвечивания раствора МГ укладываются в известные данные о влиянии различных факторов на сорбционный процесс, что подтверждает целесообразность применения этого метода. Емкость МИУ-С с

БЭТ-поверхностью более 85 кв.м/г практически равна емкости некоторых микропористых активных углей с поверхностью около 900 кв.м/г. Непористый материал с активной поверхностью также может извлекать МГ из воды с высоким эффектом. Поэтому ЕМ не может служить характеристикой порового пространства сорбирующих материалов и быть использована при выборе сорбентов для нефтепродуктов.

Сравнение сорбентов по обесцвечиванию МГ может быть корректно только для материалов с идентичным строением пор и химической структурой поверхности.

## Литература

1. Химический энциклопедический справочник. Под ред. Кнунянц И.Л. М. Советская энциклопедия, 1983. С.331-332
2. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия.
3. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
4. И.Л. Эттингер. Физическая химия газосносного угольного пласта. М.Наука 1981. 104 с.
5. ГОСТ 20255.1-89 Иониты. Метод определения статической обменной емкости. М. ИПК Стандартов.
6. Тарнопольская М.Г. Физико-химические основы очистки воды угольным сорбентом МИУ-С. // Водоснабжение и санитарная техника, 2006. № 7 . С.35-39.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. // М.: Химия.1976 . С. 54



M.G.Tarnopolskaya, E.A.Solovleva

## COMPARISON OF THE SORBENT MIU-S WITH DIFFERENT ACTIVE CARBONS WITH QUICK METHOD OF MONITORING METHYLENE BLUE

**S**orbent MIU-S has been successfully used in filters for purification of potable and waste water. In literature and directories about water purification the parameter "a capacity to bleach a solution

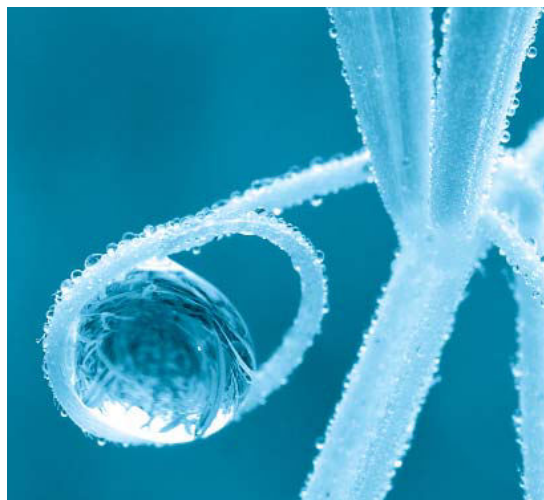
of methylene blue, mg/g" was used to characterize sorbents. The application of the quick method for valuation of this parameter to compare MIU-S with different active carbons permitted to limit

the space of application methylene bleu.

**Key words:** quick method, methylene blue, sorbents, miu-s, petroleum products.

# ПРИМЕНЕНИЕ флуориметрического метода ДЛЯ БИОИНДИКАЦИИ КАЧЕСТВА ВОД

**В течение 2007-2010 гг. проводился мониторинг экологического состояния р. Каменка (бассейн р. Волга) на основе данных флуоресцентного анализа речной воды. Оценка осуществлялась по параметрам флуоресценции хлорофилла, отражающим состояние фотосинтетического аппарата (ФСА) речного фитопланктона. По эффективности фотосинтеза речного фитопланктона были выявлены благоприятные и токсичные участки реки. Применение флуориметра «МЕГА-25» позволило оперативно и с высокой точностью оценить воздействие гидротехнических работ по расчистке и дноуглублению участка р. Каменка, проводимых в 2008-2009 гг.**



## Введение

**В**ыбор р. Каменка в качестве объекта исследования представляет большое значение для мониторинга малых водоемов Владимирской области. Река Каменка относится к бассейну р. Волга и является правым притоком р. Нерль, используемой в качестве источника централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Владимира. На примере Владимирской области становится ясно, что систематический контроль охватывает лишь крупные водохозяйственные объекты. Небольшие водные объекты контролируются не систематически или не контролируются вообще. Отсутствие контроля качества воды притоков создает риск загрязнения водоисточников.

По данным Департамента природопользования и охраны окружающей среды Владимирской области вода рек признана наиболее грязной по сравнению с другими водными объектами, тогда как именно реки являются основными источниками воды для системы централизованного коммунально-бытового и промышленного водоснабжения региона [1]. Поэтому контроль качества питьевой воды и мониторинг состояния водоисточников представляют собой акту-

**А.В. Кузнецова\***,  
аспирант кафедры  
биофизики  
биологического  
факультета  
Московского  
государственного  
университета имени  
М.В. Ломоносова

**И.Ю. Винокуров**,  
кандидат химических  
наук, доцент кафедры  
химии факультета  
химии и экологии  
Владимирского  
государственного  
университета имени  
А.Г. и Н.Г. Столетовых

альную задачу для обеспечения безопасности здоровья населения и благоприятных условий санитарно-бытового водопользования.

Для решения этой задачи необходимо внедрение наиболее чувствительных, экспрессных и недорогих методов анализа воды в систему муниципального экологического контроля.

В настоящее время достигнуты большие успехи в использовании флуоресцентных методов для оценки функционального состояния фотосинтетического аппарата (ФСА) растений и водорослей. Эти методы обладают высокой чувствительностью, точностью, производительностью, позволяют проводить измерения на растительных объектах в природных условиях в режиме реального времени, что очень важно для решения экологических проблем [2-16].

Различные спектральные и люминесцентные методы используются, главным образом, для диагностики состояния клеток микроводорослей под влиянием факторов среды в водных экосистемах. В природных водоемах различные антропогенные загрязнения могут оказать существенное угнетающее

\* Адрес для корреспонденции: [alya\\_kuznetsova@mail.ru](mailto:alya_kuznetsova@mail.ru)

влияние на фотосинтетический аппарат водорослей, что в итоге уменьшает продуктивность всей водной экологической системы [7].

Применение флуориметрического метода для биомониторинга влияния загрязнений на фитопланктонные популяции в природных водоемах имеет важное практическое значение для осуществления экологического контроля. Результаты зондирования подобной аппаратурой фитопланктона оз. Байкал вблизи сброса вод с целлюлозного комбината (ЦБК, г. Байкальск), наглядно продемонстрировали аномалии в распределении фитопланктона, его фотосинтетической активности и температуры вблизи сброса вод [16]. При исследовании р. Москвы флуоресцентным методом отмечено существенное ингибирование фотосинтетической активности фитопланктона в местах сброса сточных вод [8]. Снижение фотосинтетической активности при постоянной обилии фитопланктона регистрировали также при исследовании микроводорослей в заливах оз. Иссык-Куль, где были обнаружены пороговые концентрации некоторых тяжелых металлов [16]. Полученные результаты свидетельствуют о возможности определения загрязненности вод на ранних стадиях загрязнения, когда концентрация водорослей заметно не снижается.

Использование флуориметра «МЕГА-25» для оценки экологического состояния водных объектов имеет ряд преимуществ.

Высокая скорость измерения позволяет анализировать получаемую информацию в режиме реального времени и оперативно реагировать на нежелательные изменения состояния водных экосистем. Использование на флуориметре «МЕГА-25» специального программного обеспечения и проточной

**С.И. Погосян,**  
доктор  
биологических наук,  
профессор кафедры  
биофизики биологического факультета  
Московского  
государственного  
университета имени  
М.В. Ломоносова

измерительной камеры обеспечивают производство непрерывных автоматических измерений в протоке [8].

Система непрерывного контроля с использованием флуориметра «МЕГА-25» позволяет проследить появление в воде токсических веществ, влияющих на состояние ФСА фитопланктона. В данном случае фитопланктон является биоиндикатором экологического состояния природной воды.

## Материалы и методы исследования

**Р**ека Каменка – водоем рыбохозяйственного значения, протекает по Владимирской области и имеет длину 47 км. Исследовали участок в нижнем течении реки в районе г. Суздаль длиной 14 км. Пробоотбор производили в 5-6 пунктах в зависимости от программы мониторинга в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб». Пункты отбора проб: 1 – Плотина (ГТК) (0-й км); 2 – Спасо-Ефимиевский монастырь (2-й км); 3 – улица Шмидта (5-й км); 4 – Музей деревянного зодчества (9-й км); 5 – улица Ленина (мост) (10-й км); 6 – Васильевский омут (14-й км). Анализ речной воды проводился в лабораторных условиях с помощью флуориметра «МЕГА-25». Ошибка измерений не превышала 3 %. Параметры флуоресценции изменялись в пределах ошибки измерения в течение 1-2 суток.

В апреле 2008 г., благодаря участию Центра контроля воды МУП «Владимирводоканал», проводился гидрохимический мониторинг р. Каменка. Данные по составу и количеству загрязнений речной воды приведены в *табл. 1*.



**Таблица 1**

Состав и количество загрязняющих веществ

Определяемый показатель	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>				
	Номер пробы				
	1	3	4	5	6
Cl <sup>-</sup>	11,8	11,3	11,2	12,0	13,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12,9	15,4	16,7	15,0	14,6
Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	0,224*	0,235*	0,198*	0,226*	0,167*
Cu <sup>2+</sup>	0,0185*	0,001**	0,001**	0,001**	0,001**
Ni <sup>+</sup>	0,0	0,0136*	0,0	0,0100**	0,0
Zn <sup>2+</sup>	0,0	0,0206*	0,042*	0,0	0,0
Cr <sup>3+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cr <sup>6+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cd <sup>2+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Al <sup>3+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Нефтепродукты	0,0204	0,0213	0,0130	0,0162	0,0296
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,0	0,0	0,0	0,003*	0,0
HCOH	0,0	0,0	0,0036	0,0078	0,0
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CH <sub>3</sub> OH	0,030	0,0	0,0	0,030	0,0
Кислоты жирного ряда	1,49*	1,20*	2,09*	1,20*	1,79*
CN <sup>-</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Жиры	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Температура, °C	13	13	13	13	12
Водородный показатель, ед. рН	7,10	6,90	7,05	7,15	7,20
Взвешенные вещества	13,3	12,6	12,4	8,1	9,6
БПК <sub>5</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	1,49	1,21	1,0	1,33	1,63
ХПК, мг/дм <sup>3</sup>	25,1	22,0	21,7	16,3	17,4
Растворенный О <sub>2</sub>	9,13*	9,98*	9,14*	9,02*	8,50*
NH <sub>3</sub> и NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (суммарно)	0,179	0,176	0,165	0,43*	0,46*
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,72	1,08	1,15	1,72	2,99
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,0480	0,0500	0,0580	0,0530	0,0570
АПАВ	0,058*	0,190*	0,0118*	0,0218*	0,0135*
НПАВ	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

\* – Уровень загрязнения, превышающий ПДК

\*\* – Уровень загрязнения, равный ПДК



Фитопланктон – удобный объект индикации экологического благополучия, поскольку является основой цепи питания в водной экосистеме. Загрязнение природных вод оказывает прямое влияние на состояние ФСА фитопланктона. Используя эту зависимость, с помощью флуоресцентного метода можно дать интегральную оценку загрязнения природных вод по фотосинтетической активности фитопланктона. Для этого обычно используют два параметра – переменная флуоресценция  $F_v/F_m$ , связанная с эффективностью фотосинтеза (ЭФ) и фоновая флуоресценция  $F_0$ , связанная с обилием фитопланктона [2-16].

Основа флуоресцентных методов состоит в том, что хлорофилл, находящийся в фотосинтетических мембранах, при фотовозбуждении испускает флуоресценцию, которая регистрируется специальным прибором – флуориметром «МЕГА-25». Возбуждение флуоресценции происходит сверхярким светодиодом при длине волны 455 нм, а регистрация флуоресценции проводится в области длин волн  $\geq 670$  нм. Устройство и принцип работы флуориметра «МЕГА-25» подробно описаны в работе [8]. В условиях эффективной работы ФСА реакционные центры (РЦ) находятся в рабочем (открытом) состоянии, квантовый выход флуоресценции не превосходит 1,5 % и интенсивность флуоресценции имеет небольшую величину ( $F_0$ ). В этих условиях энергия электронного возбуждения хлорофилла практически полностью используется в первичных стадиях фотосинтеза. Флуоресценция хлорофилла существенно возрастает и достигает максимальных значений ( $F_m$ ) при достижении насыщения фотосинтеза, когда РЦ переходят в неактивное (закрытое) состояние. Потенциальную ЭФ оценивают по изменению интенсивности флуоресценции хлорофилла при переходе ФСА из состояния полной готовности к утилизации энергии квантов света в состояние полного насыщения фотосинтеза. Разницу между интенсивностями флуоресценции хлорофилла при закрытых и открытых РЦ ( $F_v = F_m - F_0$ ) называют переменной флуоресценцией ( $F_v$ ) хлорофилла в клетках. На практике оценивают отношение  $F_v/F_m$ , которое является безразмерной энергетической характеристикой ЭФ и не зависит от видовой специфики организма [7]. Экспериментально показано, что переменная флуоресценция  $F_v/F_m$  может достигать значения 0,84 отн.ед. При значении  $F_v/F_m$  ниже 0,3 отн.ед. считается, что ЭФ невысокая вследствие нарушения функционирования ФСА, которое может быть вызвано неблагоприятными факторами среды [16].

## Ключевые слова: Результаты и их обсуждение

биомониторинг,  
качество воды,  
флуоресцентный  
метод,  
флуориметр  
«МЕГА-25»,  
эффективность  
фотосинтеза  
фитопланктона

**А**прель 2007 г. (рис. 1):  $F_v/F_m$  изменяется в диапазоне от 0,06 до 0,55 отн.ед. Наиболее токсичный участок выявлен в пункте 2-й км, где  $F_v/F_m$  составляет 0,06 отн.ед., что ниже критической отметки более чем в 3 раза.

Токсичность выявлена также в пункте 0-й км, где  $F_v/F_m$  составляет 0,18 отн.ед., что также ниже критической отметки. Ситуация интересна тем, что в этих пунктах очень высокий показатель обилия фитопланктона. Проведенные другими авторами исследования показали, что во многих водоемах максимальная ЭФ не всегда совпадает с максимумом концентрации фитопланктона, зачастую это зависит от условий минераль-

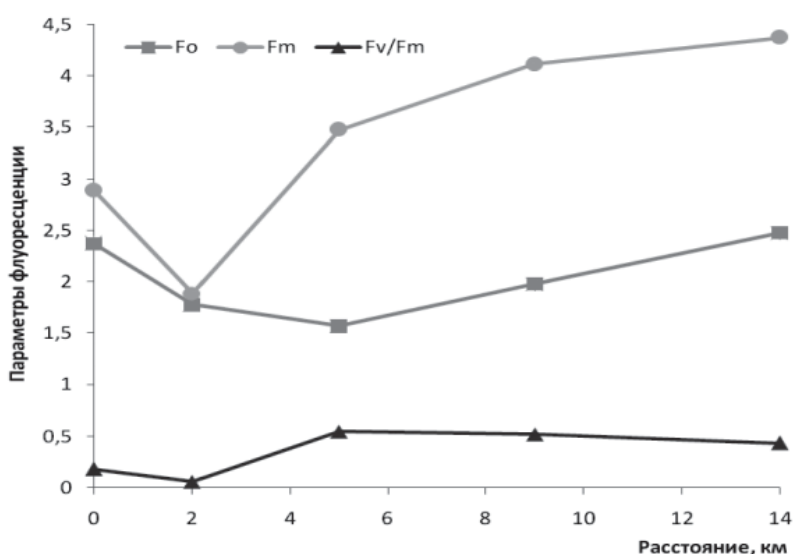


Рис. 1. Изменение параметров флуоресценции фитопланктона по результатам биоиндикации воды р. Каменка в апреле 2007 г.

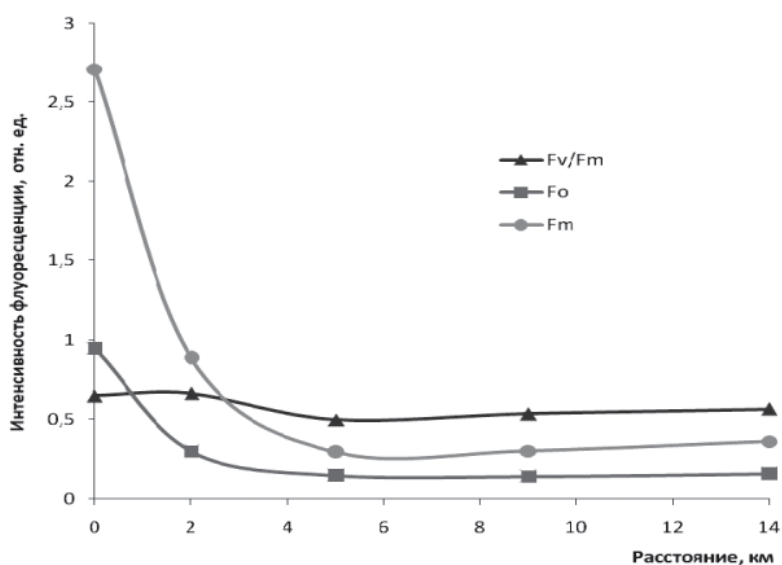
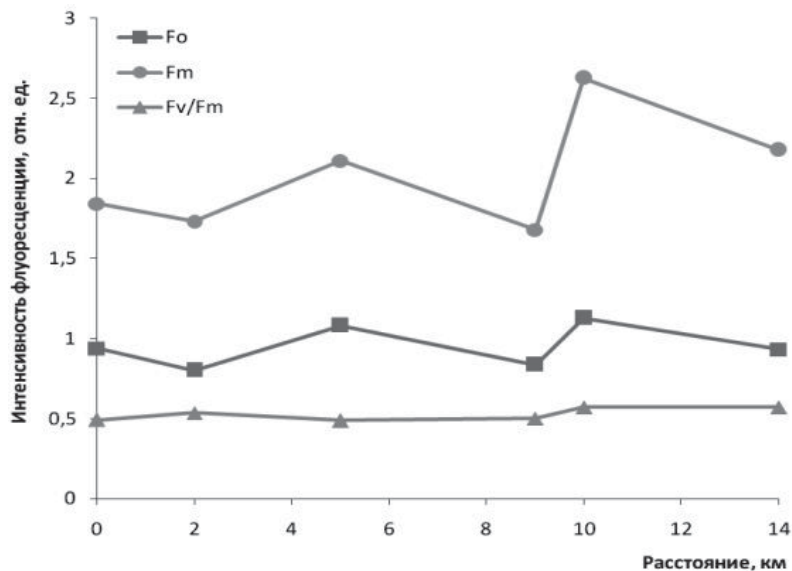


Рис. 2. Изменение параметров флуоресценции фитопланктона по результатам биоиндикации воды р. Каменка в сентябре 2007 г.



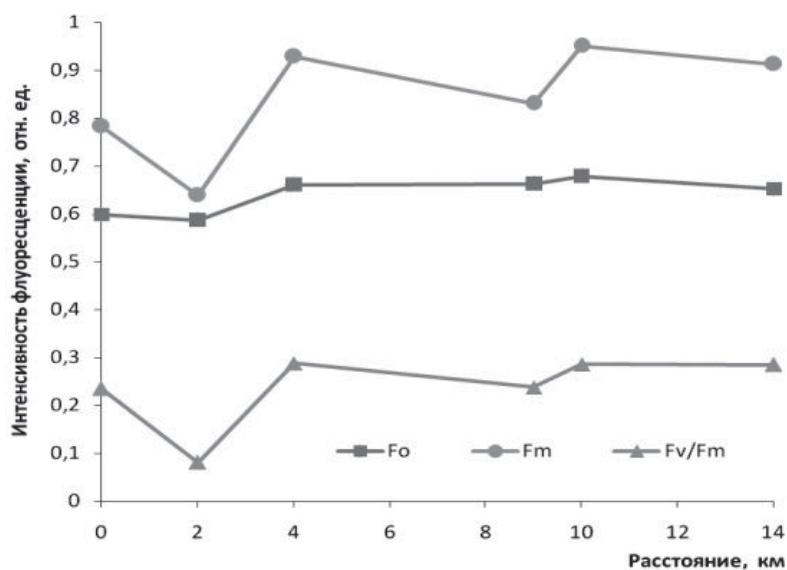


**Рис. 3.** Изменение параметров флуоресценции фитопланктона по результатам биоиндикации воды р. Каменка в апреле 2008 г.

ного питания. В нашей ситуации это может означать, что популяция фитопланктона находится на стадии стагнации, когда изменение численности фитопланктона еще не произошло, а ФСА фитопланктона уже отреагировал на токсичность среды снижением ЭФ.

Сентябрь 2007 г. (рис 2): Fv/Fm изменяется равномерно и имеет высокие значения в пределах от 0,5 до 0,66 отн.ед.

По-прежнему в пунктах 0-й и 2-й км наблюдается высокий показатель обилия фитопланктона относительно других исследуемых пунктов, которому, по сравнению с весенними данными, соответствуют высокие значения ЭФ, что свидетельствует об улучшении экологической ситуации.



**Рис. 4.** Изменение параметров флуоресценции фитопланктона по результатам биоиндикации воды р. Каменка в сентябре 2008 г.

Апрель 2008 г. (рис. 3): Изменение показателя обилия фитопланктона происходит скачкообразно, что не удивительно для динамичной речной экосистемы.

По ЭФ экологическую ситуацию на исследуемом участке реки можно считать благоприятной, так как Fv/Fm изменяется в диапазоне 0,47-0,57 отн.ед. По данным гидрохимических исследований (табл. 1) был рассчитан индекс загрязненности воды (ИЗВ) [17], в соответствии с которым воду в р. Каменка можно отнести к классу качества «очень грязная». Многократные исследования показали, что реакции живых систем на разнообразные химические и физические факторы и их сочетание характеризуются такими особенностями, как интегральность и кумулятивность множества воздействий, парадоксальные эффекты слабых доз на организмы животных и растений, наличие цепных процессов и отдаленных последствий локальных влияний на различные «этажи» сложноорганизованных экосистем [18]. В связи с этим, опираясь только на ПДК загрязняющих веществ и рассчитанный на их основе ИЗВ, оценка экологической ситуации в водоеме не всегда может оказаться объективной.

Сентябрь 2008 г. (рис. 4): По состоянию ФСА фитопланктона отражается неблагоприятная ситуация на всем исследуемом участке реки.

ЭФ во всех пунктах очень низкая, ниже 0,3 отн.ед. Наиболее острая токсичность воды выявлена в пункте 2-й км. Здесь наблюдается ярко выраженный минимум по параметрам флуоресценции, Fv/Fm=0,081 отн.ед. Снижение ЭФ, скорее всего, произошло под

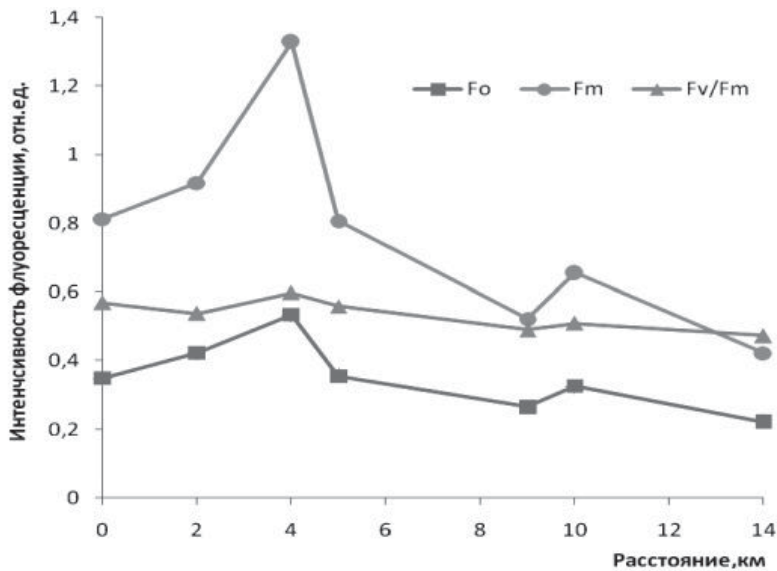


Рис. 5. Изменение параметров флуоресценции фитопланктона по результатам биоиндикации воды р. Каменка в апреле 2009 г.



воздействием гидротехнических работ по расчистке и углублению дна р. Каменка, которые на момент исследований уже длились больше 2-х месяцев.

Апрель 2009 г. (рис. 5): По сравнению с осенними данными ситуация значительно улучшилась. ЭФ повысилась во всех пунктах, ее значения изменяются в диапазоне от 0,47 до 0,57.

На момент исследований гидротехнические работы над углублением и расчисткой русла реки были приостановлены и не проводились в течение 6 месяцев, что говорит о возможности восстановления ФСА и биомассы фитопланктона за это время и проявлении в результатах заметного улучшения.

Апрель 2010 г. (рис. 6): Чрезвычайно низкие показатели ЭФ наблюдали в пунктах 0, 2 и 9-й км.

В целом на всем исследуемом участке реки показатели ЭФ были ниже 0,3 отн.ед., что свидетельствует о токсичности воды и неблагоприятном действии гидротехнических работ на гидрофауну р. Каменка в целом. Известно, что качество воды притоков зависит от процессов, в том числе антропогенных, происходящих на водосборных площадях. Основные антропогенные факторы негативного воздействия на водные объекты бассейна р. Каменка и их водосборные площади:

высокая концентрация поголовья крупного рогатого скота; интенсивное ведение земледелия с нарушением агротехники; возделывание сельхозкультур; высокая химическая и пестицидная нагрузка на пашню; организация стихийных свалок и бытовых отходов; нарушения режима природопользования в прибрежных полосах и водоохраных зонах

ручьев реки; сброс недостаточно очищенных сточных вод с очистных сооружений биологической очистки и загребных ям и накопителей; эксплуатация плотин.

В результате многолетней эксплуатации плотин и хозяйственной деятельности человека произошли существенные негативные изменения состояния р. Каменка: обмеление русла реки, вызванное аккумуляцией в нем наносов; заболачивание и зарастание поймы реки; загрязнение речной воды. Участок реки между плотинами мелководен, зарос травами, ширина русла местами не превышает 4 м.

Для улучшения экологической ситуации по заказу Департамента природопользования и охраны окружающей среды Владимирской

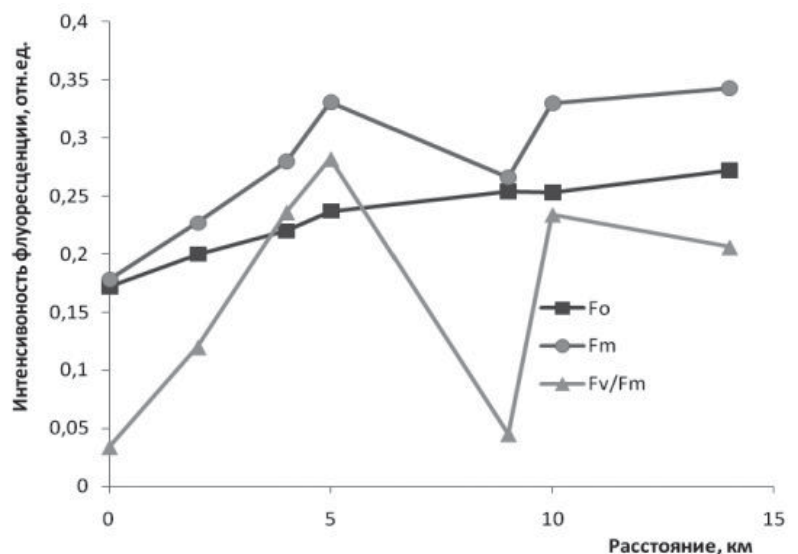


Рис. 6. Изменение параметров флуоресценции фитопланктона по результатам биоиндикации воды р. Каменка в апреле 2010 г.



области в 2008-2009 гг. был реализован проект по расчистке русла и дноуглублению участка р. Каменка в черте г. Суздаль между двумя плотинами. Проект направлен на улучшение экологического и эстетического состояния реки, образование в городе рекреационно-привлекательной акватории и сохранении рыбных запасов.

Производство работ на рыбохозяйственных водоемах в большинстве случаев оказывает отрицательное воздействие на экологические условия в этих зонах и приводят к снижению их продуктивности. Определенное негативное влияние на гидрофауну оказывают дноочистительные работы. Однако, как утверждают специалисты по экологической экспертизе проекта, уже через 2-3 года следует ожидать не только полного восстановления фито- и зообентоса, но и создания условий для увеличения биопродуктивности рассматриваемой территории.

Результаты многолетнего биомониторинга р. Каменка с использованием флуориметра «МЕГА-25» свидетельствуют о том, что воздействие неблагоприятных факторов среды оказывает прямое влияние на состояние речного фитопланктона, что отражается в изменении параметров флуоресценции. Проведение гидротехнических работ по расчистке и дноуглублению р. Каменка в 2008-2009 гг., сопряженное с негативными воздействиями на атмосферу, подземные и поверхностные воды, животный мир, почвенный покров и растительность речной экосистемы отразились в первую очередь на продуктивности реки. Мы наблюдали снижение обилия фитопланктона и эффективности его фотосинтеза.

## Заключение

**В**идимо, снижение ЭФ и концентрации микроводорослей – это ответная реакция речного фитопланктонного сообщества на токсичное действие среды. Таким образом, с помощью флуоресцентного метода можно дать интегральную оценку качества природной воды. Для выяснения природы загрязнения и концентрации загрязняющих веществ, вызывающих токсичный эффект, необходимо дополнительно привлекать физико-химические методы анализа. Для получения полных представлений о состоянии и прогнозирования развития речного фитопланктонного сообщества под действием негативных факторов среды рекомендуется использовать флуориметр «МЕГА-25» в системе непрерывного мониторинга.

*Авторы выражают глубокую благодарность за помощь в организации научно-исследовательской экспедиции и проведении исследований химического состава речной воды И. Б. Сорокиной, Т.А. Румянцева, Е.Г. Калинин, Е.А. Тихвинской и всему коллективу Центра контроля воды МУП "Владимирводоканал".*

## Литература

1. О состоянии окружающей природной среды и здоровья населения Владимирской области в 2006 году: Ежегодный доклад // Администрация Владимирской области, Департамент природопользования и охраны окружающей среды; ред. С.А. Алексеев. Владимир, 2007. Вып. 14, С 33.
2. Винокуров И.Ю. Обследование загрязнения реки Каменка флуориметрическим методом // Владимирский земледелец. 2006. № 1-2. С. 22-23.
3. Маторин Д.Н. Люминисценция хлорофилла в культурах микроводорослей и природных популяциях фитопланктона / Маторин Д.Н., Венедиктов П.С. // М.: Итоги науки и техники. ВИНТИ Сер. Биофизика. 1990. Т 40. С49-100.
4. Matorin D.N. Application of chlorophyll fluorescence in studied of phytoplankton in Mediterranean Sea / Matorin D.N., Vuksanovich N., Rubin A.B., Venediktov P.S. // Studia Marina. 2002. V. 23. P. 79-86.
5. Pogosyan S.I. Variability in the state of the photosynthetic system of the Black Sea phytoplankton / Pogosyan S.I., Matorin D.N. // Oceanology. 2005. V 45, № 1. P 139-148.
6. Антал Т.К. «Исследование продукционных характеристик фитопланктона с помощью погружного флуоресцентного зонда»: Автореф.дисс.канд.наук: МГУ, М.:2000, 25 с.

7. Рубин А.Б. Биофизические методы в экологическом мониторинге // Соросовский Образовательный Журнал. 2000. № 4. С. 7–13.
8. Погосян С.И. Применение флуориметра «МЕГА-25» для определения количества фитопланктона и оценки состояния его фотосинтетического аппарата / Погосян С.И., Гальчук С.В., Казимирко Ю.В., Конохов И.В., Рубин А.Б. // Вода: Химия и экология. 2009. № 6. С 34-40.
9. Карапетян Н.В. Переменная флуоресценция хлорофилла как показатель физиологического состояния растений / Карапетян Н.В., Бухов Н. Г. // Физиол. раст. 1986. Т. 33. С. 1013-1026.
10. Falkowski P.G. Aquatic photosynthesis / Falkowski P.G., Raven J.A. // Blackwell Science 1997. P. 375.
11. Krause, G.H. Chlorophyll Fluorescence as a Tool in Plant Physiology: 11. Interpretation of Fluorescence Signals / Krause, G.H. and Weis, E. // Photosynth. Res., 1984. V. 5 P. 139 -157.
12. Krause G.H. Chlorophyll Fluorescence and Photosynthesis: the Basic |Krause G.H., Weis E. // Ann. Rev. Plant. Physiol. Plant Mol. Biol. 1991. V. 42. P. 313-349.
13. Lichtenthaler H.K. Applications of Chlorophyll Fluorescence in Photosynthesis Research // Stress Physiology, Hydrobiology, and Remote Sensing, Dordrecht: Kluwer, 1988.
14. Schreiber, U. New type of dual-channel PAM chlorophyll fluorometer for highly sensitive water toxicity biotests / Schreiber, U., Mueller, J. F., Haugg, A., Gademann, R. // Photosynthesis Research. 2002. V 74. P. 317-330.
15. Schreiber, U. Methodology and evaluation of a highly sensitive algae toxicity test based on multiwell chlorophyll fluorescence imaging / Schreiber, U., Quayle, P., Schmidt, S., Escher, Beate I., Mueller, Jochen F., Anthony P. F. Turner // Biosensors and Bioelectronics. 2007. V. 22. P. 2554 – 2563.
16. Маторин Д.Н. Определение состояния растений и водорослей по флуоресценции хлорофилла / Д.Н.Маторин, В.А.Осипов, О.В.Яковлева, С.И.Погосян // М: изд-во «Макс Пресс». 2010. с. 67-74.
17. ГОСТ 27065-86 (СТ СЭВ 5184-85) "Качество вод Термины и определения".
18. Биологический контроль окружающей среды. Биоиндикация и биотестирование. Под редакцией Мелеховой О.П. и Егоровой Е.И. // Учеб.пос., М.: изд-во «Академия», 2007, с. 6.



A.V. Kuznetsova, I.Yu. Vinokurov, S.I. Pogosyan

## FLUORIMETRY METHOD FOR WATER QUALITY BIOINDICATION

On the basis of fluorescence analysis of water there has been made an ecological monitoring of river Kamenka (the Volga basin) during the period 2007-2010 years. Chlorophyll fluorescence method reflecting photosynthetic mechanism of river phytoplankton was used

for environmental assessment. Pure and toxic parts of the river were outlined by photosynthetic efficiency of phytoplankton. Fluorometer "MEGA-25" application enabled estimation of hydraulic engineering works on river Kamenka dredging in the period 2008-2009.

**Key words:** biomonitoring, water quality, fluorescence method, fluorometer "MEGA-25", photosynthetic efficiency of phytoplankton.

# Статистические ХАРАКТЕРИСТИКИ СТОЧНЫХ ВОД МОРСКОГО ПОРТА

**Проведен анализ статистических характеристик сточных вод морского порта, расположенного в г. Калининграде. Приведены показатели результатов физико-химических анализов проб сточных вод Калининградского морского порта. Показаны величины модульных коэффициентов для 2000 и 2001 гг. Для каждого из показателей были проверены гипотезы однородности для значений разных годов. Рассчитана матрица точечных оценок парной корреляции, характеризующая тесноту стохастической связи между показателями, близость к линейной функциональной зависимости.**



## Введение

Стохастические (имитационные) модели гидрологических процессов в настоящее время достаточно широко используются для решения большого круга задач, связанных с изучением закономерностей формирования, изменения качества и рационального использования водных ресурсов [1-3]. Для построения таких моделей должны быть сформированы основные блоки:

- 1) гидрологический блок (расходы, скорости течения водотока);
- 2) водопотребления;
- 3) загрязнения водотока, включая фоновое;
- 4) самоочищения водотока.

Наиболее разработаны стохастические модели гидрологии. Причем, наряду со ставшим уже классическим методом статистических испытаний для генерации гидрологических рядов [4-8], имеются работы, позволяющие усовершенствовать схему расчетов и учесть новые факторы [9].

Самоочищающая способность водотока определяется интенсивностью трансформации вредных примесей. Блок расчета интенсивности самоочищения водотока может быть сформирован на основе нелинейных моделей [10,11], позволяющих учесть разнообразие веществ, попадающих в водную

**Н.Л. Великанов\***,  
доктор технических наук, профессор кафедры водных ресурсов и водопользования ФГОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет»

**В.А. Наумов**,  
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой водных ресурсов и водопользования ФГОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет»

среду, разнородность и сложность механизмов их трансформации, в частности, биологических (биопоглощение, биодеструкция), химических (гидролиз, фотодеструкция, окисление кислородом) и физико-химических (адсорбция на частицах взвеси, коагуляция и седиментация).

Все многообразие процессов, загрязняющих водоток, понимая всю условность такого деления, разделим на два основных типа. К первому отнесем процессы на водосборе, связанные с выносом ингредиентов из почв, особенно в условиях химического загрязнения территории. В этом случае качество воды в реке формируется за счет смыва веществ с поверхности водосбора при снеготаянии и дождях. Для описания химического стока можно использовать уравнение баланса некоторого вещества, смываемого с водосбора [12].

Ко второму типу относят «точечные загрязнители» поверхностных вод. Все их сходство в локальном характере, расход стоков и их состав будет совершенно различным. Примесь в стоках обычно представляет собой не индивидуальное соединение, а

\* Адрес для корреспонденции: monolit8@yandex.ru

смесь. Известно, что при распаде многокомпонентной смеси сначала распадаются наиболее лабильные соединения, а затем более стойкие. Чтобы воспользоваться блоком расчета интенсивности самоочищения водотока в стохастической (имитационной) модели, нужно иметь расположение локальных загрязнителей на водотоке и статистические характеристики их сточных вод для каждого класса объектов.

## Результаты и их обсуждение

Статистические характеристики сточных вод Калининградского морского порта. Настоящая работа посвящена анализу статистических характеристик сточных вод Калининградского морского порта (КМП), расположенного на основной водной артерии г. Калининграда – р. Преголя [13].

Ежегодно в реку со стоками промышленных предприятий и объектов коммунального хозяйства сбрасываются до 8,26 тыс. тонн взвешенных веществ, 26,4 тыс. тонн органических веществ, а также нефтепродукты.

Городские канализационные сети и коллекторы переполнены, насосные станции едва справляются с откачкой хозяйственных стоков [13]. Существует прямая угроза прорыва стоков главного канализационного коллектора. Дно реки покрыто мощным многометровым слоем абиогенных отложений. Содержание органических загрязнений (особенно в летний период) превышает значения ПДК в 4 раза, содержание растворенного в воде кислорода в пределах города часто находится в критических пределах. Качество речной воды в местах заборов воды в отдельные периоды при нагонных явлениях не отвечает требованиям ГОСТа, цветность возрастает до 160 градусов (при норме 120), содержание хлоридов до 3000 мг/л, колииндекс составляет 100 тысяч единиц (при норме 10 тысяч единиц).

КМП имеет лицензию на водопользование, включая сброс производственных сточных вод от предприятия в поверхностные водоемы.

Прием льяльно-балластных вод (нефтедержакщих) с транспортных судов, находящихся у причала, производится вспомогательными судами и по договору сдаются на очистные сооружения ФГУП «Калининградская портовая нефтебаза». Хозяйственно-бытовые и фекальные воды с судов после передачи на портовое санитарно-техническое судно отводятся в портовый коллектор производственно-бытовых сточных вод.

**М.Н. Великанова,**  
системный аналитик  
отдела  
информационных  
технологий  
ООО "Продукты  
питания комбинат",  
г. Калининград

Постоянно проводится контроль состава сбрасываемых сточных вод в поверхностный водоем (р. Преголя). Общий сброс составляет 219,673 м<sup>3</sup>/сут, в том числе 135,673 м<sup>3</sup>/сут. сброс производственных сточных вод от центральной котельной после станции нейтрализации и нефтеловушки и 84,0 м<sup>3</sup>/сут сброс ливневых и талых вод с площади.

Усредненным (по месяцам) показателям результатов физико-химических анализов проб сточных вод по выпускам КМП в р. Преголя (и ее приток – р. Товарная) присвоены следующие номера:

- 1 – Взвешенные вещества;
- 2 – Сухой остаток;
- 3 – БПКп;
- 4 – Хлориды;
- 5 – Сульфаты;
- 6 – Азот аммонийный;
- 7 – Азот нитратов;
- 8 – Азот нитритов;
- 9 – Нефтепродукты;
- 10 – Фосфаты.

В табл. 1 представлены некоторые результаты анализов, выполненных в 2000 г (мг/л).

### Статистическое моделирование сточных вод КМП

От абсолютных величин  $x_{ki}$  перейдем к модульным коэффициентам

$$Xb_{ki} = x_{ki} / \bar{x}_i, \quad (1)$$

где  $i$  – номер показателя,  $k$  – номер месяца в году,  $\bar{x}_i$  – выборочное среднее  $i$ -го показателя за год.

**Таблица 1**

Характеристики сточных вод КМП за 2000 г.

Месяц	Сульфаты	Азот аммонийный	Азот нитратов	Азот нитритов	Нефтепродукты	Фосфаты
I	91,0	1,7	1,6	0,48	2,7	0,17
II	110,0	2,4	0,4	0,12	3,2	0,08
III	78,0	2,8	1,7	0,34	3,9	0,19
IV	63,0	1,7	2,2	0,19	2,3	0,06
V	22,0	2,2	1,5	0,17	2,7	0,17
VI	80,0	1,5	3,8	0,126	1,6	0,2
VII	52,0	3,8	4,0	0,15	2,5	0,18
VIII	43,0	4,0	4,3	0,115	5,2	0,31
IX	76,0	4,3	2,4	0,18	6,9	0,21
X	70,0	2,4	3,5	0,131	7,3	0,23
XI	82,0	3,5	1,9	0,14	3,0	0,185
XII	46,0	1,9	2,1	0,192	2,7	0,16
средние за год	67,75	2,683	2,450	0,195	3,667	0,179

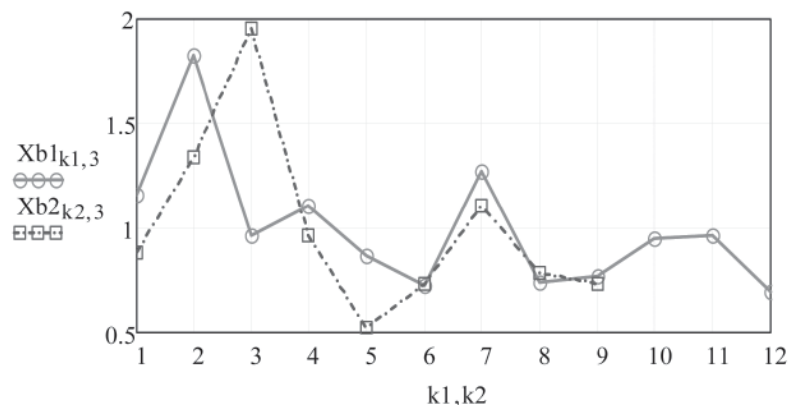


Рис. 1. Модульный коэффициент BPK: Xb1 – 2000 г., Xb2 – 2001 г.

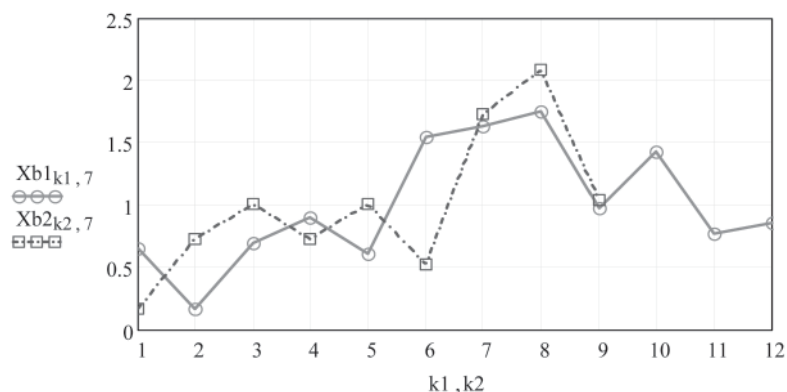


Рис. 2. Модульный коэффициент азота нитратов: Xb1 – 2000 г., Xb2 – 2001 г.

Наблюдается повторяемость изменений значений показателей по годам. Причем, у показателей первой группы (3; 4; 5) наибольшие значения имеются в первом-втором месяце, а у показателей второй группы (6; 7; 9; 10) наибольшие значения в восьмом-десятом месяце года. Возможно, такой характер изменений связан с интенсивностью осадков, таянием снега и сезонными особенностями работы порта. На рис. 1 и 2 показаны величины модульных коэффициентов в 2000 и 2001 гг.

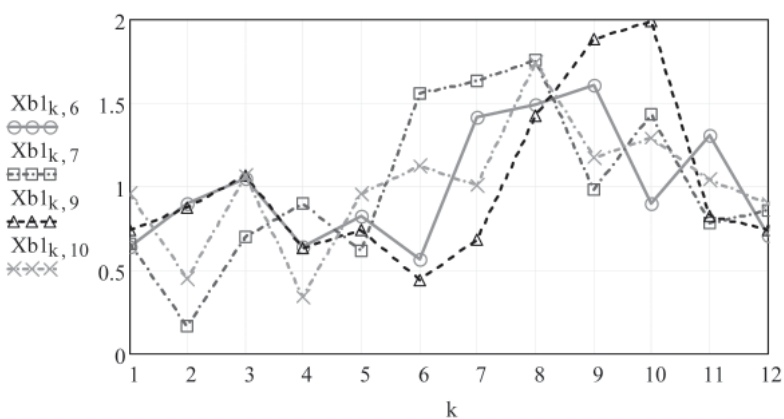


Рис. 3. Модульные коэффициенты второй группы в 2000 г.

На рис. 3 показаны величины модульных коэффициентов второй группы в 2000 г. Для каждого из показателей были проверены гипотезы однородности для значений разных годов. Критерий Фишера – отношение дисперсий десяти показателей 2001 и 2000 гг.

$$Ff_i = \left( \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} \right)^2 = (1,15; 1,86; 1,71; 1,48; 6,69; 2,46; 1,47; 1,66; 1,63; 2,03).$$

Критические значения F-распределения при уровнях значимости 0,05; 0,02; 0,01 составляют, соответственно, 3,31; 4,58; 5,73. Таким образом, гипотеза о равенстве дисперсий должна быть отвергнута только по 5-му показателю. По критерию Стьюдента была проверена гипотеза о равенстве средних каждого показателя в разные годы. Для всех показателей гипотеза подтвердилась при указанных уровнях значимости.

Была рассчитана матрица точечных оценок парной корреляции, характеризующая тесноту стохастической связи между показателями, близость к линейной, функциональной зависимости

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^n [(x_{ki} - \bar{x}_i)(x_{kj} - \bar{x}_j)]}{(n-1) \sigma_i \sigma_j}, \quad (2)$$

где  $\sigma_i$ ,  $\sigma_j$  – точечные оценки средних квадратических отклонений показателей  $i$  и  $j$ . Видно, что коэффициент парной корреляции для показателей, входящих в две вышеуказанные группы, положителен и больше 0,5. Между показателями внутри групп наблюдается заметная положительная корреляция. Коэффициент парной корреляции для показателей, входящих в разные группы, существенно отрицательный. Большим значениям показателей первой группы соответствуют меньшие значения показателей из второй группы, и наоборот.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	0.062	-0.184	0.071	-0.626	-0.111	-0.147	-0.026	-0.08	-0.179
2	0.062	1	0.246	-0.169	0.035	-0.298	0.155	-0.072	-0.589	-0.542
3	-0.184	0.246	1	0.528	0.56	-0.085	-0.495	0.046	-0.205	-0.618
4	0.071	-0.169	0.528	1	0.509	-0.038	-0.513	0.389	-0.067	-0.243
5	-0.626	0.035	0.56	0.509	1	-0.117	-0.387	0.244	0.026	-0.32
6	-0.111	-0.298	-0.085	-0.038	-0.117	1	0.314	-0.297	0.529	0.522
7	-0.147	0.155	-0.495	-0.513	-0.387	0.314	1	-0.365	0.227	0.672
8	-0.026	-0.072	0.046	0.389	0.244	-0.297	-0.365	1	-0.158	-0.113
9	-0.08	-0.589	-0.205	-0.067	0.026	0.529	0.227	-0.158	1	0.526
10	-0.179	-0.542	-0.618	-0.243	-0.32	0.522	0.672	-0.113	0.526	1

$r =$

Оценим влияние четвертого и пятого показателя на третий, девятого и десятого на седьмой с помощью множественного коэффициента корреляции  $R_1$ ,  $R_2$ . В соответствии с [14] точечная оценка

$$R_1 = \sqrt{1 - |A_1|/|A_2|} = 0,632; \quad R_2 = 0,688. \quad (3)$$

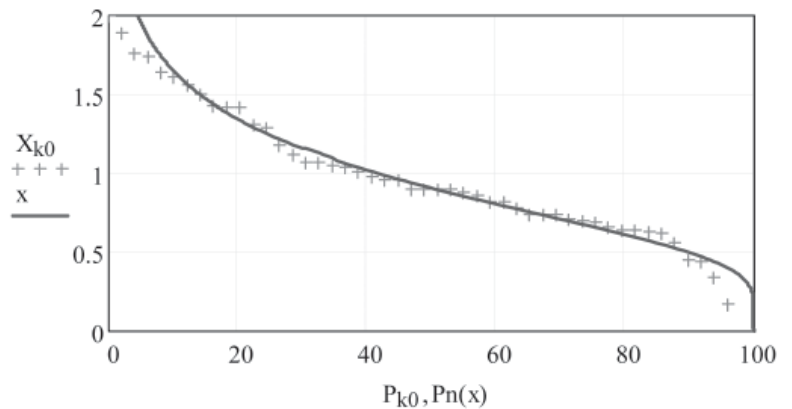
$$A_1 := \begin{pmatrix} 1 & r_{3,4} & r_{3,5} \\ r_{3,4} & 1 & r_{4,5} \\ r_{3,5} & r_{3,4} & 1 \end{pmatrix} \quad A_2 := \begin{pmatrix} 1 & r_{4,5} \\ r_{4,5} & 1 \end{pmatrix}$$

Найденные величины  $R_1$  и  $R_2$  нельзя считать малыми, что подтверждает существенную стохастическую связь между показателями внутри групп.

С помощью модифицированного критерия Пирсона были проверены гипотезы о распределении генеральной совокупности по нормальному закону, трехпараметрическому гамма-распределению и логнормальному. Две первые гипотезы были отвергнуты. Наиболее подходящим оказался логнормальный закон распределения. Так, для десятого показателя (фосфаты) при объеме выборки  $n = 48$  и 7 интервалах было получено значение  $\chi^2 = 2,149$ . Вероятность, что такое значение критерия обусловлено случайными отклонениями, составляет  $p = 0,708$ . На *рис. 4* представлены вероятности превышения (обеспеченности): теоретического  $P_n(x)$  – по логнормальному распределению и эмпирического [15]

$$P_{k_0} = \frac{k_0 - 1}{n + 1} \cdot 100. \quad (4)$$

Т.к. мы имеем дело не со случайными величинами, а со случайными процессами, найдем коэффициент автокорреляции между смежными членами ряда. Смещенная оценка по [15]



**Рис. 4.** Вероятности превышения для модульного коэффициента фосфатов.

$$rs_i[1] = \frac{\sum_{k=2}^n ((Xb_{ki} - \bar{X}_{1i})(Xb_{(k-1)i} - \bar{X}_{2i}))}{\sqrt{\sum_{k=2}^n (Xb_{ki} - \bar{X}_{1i})^2} \sqrt{\sum_{k=1}^{n-1} (Xb_{ki} - \bar{X}_{2i})^2}}, \quad (5)$$

где вспомогательные суммы

$$\bar{X}_{1i} = \frac{1}{n-1} \sum_{k=2}^n Xb_{ki}, \quad \bar{X}_{2i} = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} Xb_{ki}.$$

Несмещенная оценка коэффициента автокорреляции между смежными членами ряда для 10-ти показателей:

$$r_i [1] = (-0,27; -0,15; 0,22; 0,26; 0,35; 0,47; 0,89; -0,23; 0,99; 0,31).$$

## Заключение

**П**оказатели, вошедшие в две группы, имеют, в основном, достаточно большие положительные коэффициенты автокорреляции. Небольшие отрицательные значения у показателей, не вошедших в группы. Требуются дальнейшие исследования показателей загрязнения сточных вод, как случайных процессов.



## Литература

1. Игнатов А.В. Информационное моделирование в гидрологии (на примере разработки моделей формирования и рационального использования водных ресурсов Ангаро-Байкальского бассейна: дисс. д-ра геогр. наук: 25.00.27. Иркутск, 2006. 271 с.
2. Корчагин К. А. Стохастическое моделирование процессов формирования качества вод: на примере Москворецкой системы водоснабжения: дисс. канд. физ.-мат. наук: 25.00.27.- М., 2008.- 155 с.
3. Пушистов П. Ю., Численное моделирование пространственно-временной структуры гидродинамики и характеристик качества воды реки Северная Сосьва / Пушистов П. Ю., Алсынбаев К. С., Чемляков Н. В., Вторушин М. Н., Ермаков И. С., Данилин А. Н., Болгова В. М., Казарина О. Р., Лисовский Д. А. // Оптика атмосферы и океана, 2006. Т. 19. № 11. С. 956-960.
4. Крицкий Н. Гидрологические основы управления речным стоком /Крицкий Н., Менкель М.Ф.// М., 1981. 270 с
5. Музылев С.В. Стохастические модели в инженерной гидрологии/ Музылев С.В., Привальский В.Н., Раткович Д.Я.// М., 1982. 174 с
6. Раткович Д.Я. Стохастические модели колебаний составляющих водного баланса речного бассейна //Раткович Д.Я., Болгов М.В.. М., 1997. 262 с
7. Рождественский А.В. Оценка точности гидрологических расчетов / Рождественский А.В., Ежов А.В., Сахарюк А.В. //Л., 1990. 276 с

## Ключевые слова:

стохастические  
(имитационные)  
модели,  
загрязнения  
водотока,  
сточные воды

8. Сванидзе Г.Г. Математическое моделирование гидрологических рядов. Л, 1977. 296 с.
9. Долгоносов Б.М. Нелинейная стохастическая модель формирования ежедневных и среднемесячных расходов воды в речных бассейнах /Долгоносов Б.М., Корчагин К.А. // Водные ресурсы. 2007. Т. 34. № 6. С. 662-672.
10. Долгоносов Б.М. Нелинейная модель трансформации примесей в водной среде / Долгоносов Б.М., Губернаторова Т.Н. // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 3. С. 322-336.
11. Долгоносов Б.М. Модель флуктуаций бактериологических показателей качества речной воды /Долгоносов Б.М., Корчагин К.А., Мессинева Е.М. // Водные ресурсы. 2006. Т. 33. № 6. С. 686-700.
12. Долгоносов Б.М. Вероятностные закономерности неблагоприятных гидрохимических явлений /Долгоносов Б.М., Корчагин К.А. // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 4. С. 452-458.
13. Великанов Н.Л. Калининградская область: водопользование и водопотребление в городе / Великанов Н.Л., Проскурнин Е.Д., Колобов А.В.// Калининград: ОАО «Янтарный сказ», 2007. 208 с.
14. Андерсон Т. Введение в многомерный статистический анализ. М., 1963. 500 с
15. Определение основных расчетных гидрологических характеристик: Свод правил по проектированию и строительству. – СП 33-101-2003. М., 2003. 70 с.



N.L. Velikanov, V.A. Naumov, M.N. Velikanova

## STATISTICAL CHARACTERISTICS OF MARINE PORT SEWAGES

The analysis of statistical descriptions of marine port sewages, located in Kaliningrad is conducted. Values module factors are shown for the period 2000 - 2001. For each of index hypotheses of homogeneity were

tested for different years. The matrix of point estimations of pair correlation is calculated, characterizing crowd conditions of stochastic connection between indexes and closeness to linear functional dependence.

**Key words:** stochastic (imitating) models, watercourse contaminations, sewage

# Магнитотактические БАКТЕРИИ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

**Показано, что в составе ила и воды природных водоемов Республики Татарстан обитают магнитотактические бактерии. Выделены представители рода *Magnetospirillum*, которые имеют способность к внутриклеточной биоминерализации соединений железа.**

## Введение

Состав микрофлоры и характер микробиологических процессов в водоемах тесно связаны с экологической обстановкой окружающей среды, ее физическими и химическими особенностями, что в целом предопределяет весь комплекс гидробионтов, населяющих тот или иной биотоп. Рассматривая водоем в целом, необходимо изучать не только водную массу, но и иловые отложения. Именно здесь может накапливаться до 50 % органического вещества, подвижная часть которого находится в динамическом равновесии на границе раздела фаз «иловые отложения – вода» [1].

Типичным представителем водной микрофлоры является гетерогенная группа прокариот - магнитотактические бактерии (МТБ) [2, 3]. МТБ уникальны тем, что выращивают кристаллы (магнитосомы) магнитных минералов (магнетит –  $Fe_3O_4$  или грейгит –  $Fe_3S_4$ ) внутри клетки и используют их для различных целей [4]. Они были найдены в отложениях морских и пресных вод, в прудах, водоемах, реках [5-7]. Некоторые представители МТБ (*Magnetospirillum*) имеют способность к внутриклеточной биоминерализации соединений железа [8].

Возможность селекции и инокуляции МТБ в окружающую среду открывает большие возможности создания принципиально новых биофизических методов очистки сточных вод, осадков и почв от тяжелых металлов, металлоорганических соединений и тяжелых нефтепродуктов [9].

Целью работы явилось исследование природных водоемов Республики Татарстан (РТ) на наличие МТБ.

**Р.И. Тухбатова\***,

кандидат биологических наук, младший научный сотрудник биолого-почвенного факультета ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

**Э.А. Шишкина,**

аспирант, младший научный сотрудник биолого-почвенного факультета ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

**Д.И. Газетдинова,**

кандидат биологических наук, ассистент биолого-почвенного факультета ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»



## Материалы и методы исследования

Отбор проб из озера Татарское болото и р. Сумка (Большеключинское сельское поселение село Ивановское, Зеленодольский р-н РТ) проводили с помощью дночерпателя с учетом литературных данных и биохимических особенностей МТБ, место обитания которых относится к границе раздела фаз «иловые отложения – вода» [10-12]. Образцы донного осадка помещали в стерильные стеклянные емкости объемом 0.5-1 л, плотно укупоривали пластиковыми крышками.

Для создания модельной системы пробы осадка и воды в соотношении 1:4 помещали в стеклянные и пластиковые сосуды, герметично закрывали резиновыми пробками, создавая микроаэрофильные и анаэробные условия для МТБ [13, 14]. В таком виде образцы выдерживали месяц при комнатной температуре, без доступа света для предотвращения развития фитопланктона, в поле действия постоянного магнита для создания искусственного магнитного поля. При этом

\* Адрес для корреспонденции: [annatutunjan@yahoo.com](mailto:annatutunjan@yahoo.com)

полагали, что скопление клеток МТБ будет происходить в области южного полюса магнита.

Большинство МТБ находятся в природной среде в виде смешанной культуры и некультивируемом состоянии [15]. Сложно выделить их в чистую культуру без использования специальных селективных сред. Для наращивания биомассы МТБ суспензия из магнитной области модельных систем была посеяна на модифицированную синтетическую питательную среду СМТ-2 [16].

Состав среды СМТ-2 (г/л)

ацетат натрия	1
$K_2HPO_4$	0,5
$NH_4Cl$	0,1
дрожжевой экстракт	0,1
дистиллированная вода	1 л

В качестве источника железа в среду вносили 50-150 мг/л Fe(III)-цитрата, а в качестве источника углерода использовали ацетат натрия. Среду автоклавировали при температуре 120 °С и давлении 1 ат, рН среды 7,2-7,4.

Морфологию и таксис бактерий изучали с помощью оптической микроскопии препарата «висячая капля» в светлом поле при увеличении 10×125. Для приготовления препарата небольшую каплю суспензии образца наносили на покровное стекло, переворачивали его каплей вниз и помещали на специальное предметное стекло с углублением в центре. Края лунки предварительно смазывали вазелином. Капля оказывалась герметически заключенной во влажной камере.

Для люминесцентной микроскопии суспензию образца наносили микропипеткой 0,01 мл на обезжиренное предметное стекло, распределяя равномерно на площади 4 см<sup>2</sup> (2×2см). Препараты подсушивали и фиксировали над пламенем горелки, а затем окрашивали 2-4 мин водным раствором акридинового оранжевого (разведение 1:10000). Для микроскопирования на препарат наносили каплю воды и покрывали обезжиренным покровным стеклом. Лишнюю воду удаляли фильтровальной бумагой. Препараты просматривали на флуоресцентном микроскопе Carl Zeiss Axio (увеличение 10×40, EP=450-490нм, FT= 510).

Для молекулярно-генетического анализа бактериального сообщества из иловых образцов донных отложений была выделена тотальная ДНК. Для выделения и очистки ДНК использовали коммерческий кит QIAamp DNA Mini Kit (Qiagen). Процедура

**Ф.К. Алимова,**  
доктор биологических наук, профессор, научный руководитель, зав. каф. биохимии ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

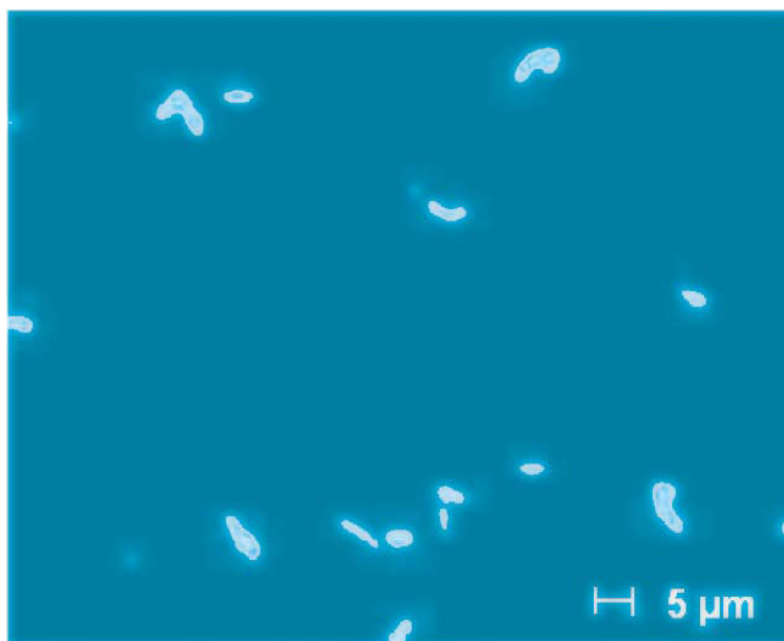
**Д.К. Нурғалиев,**  
доктор геолого-минералогических наук, профессор, научный руководитель, проректор по научной деятельности ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

проведена согласно протоколу производителя. Для определения таксономического положения бактерий проводили анализ последовательности 16S-рибосомального гена. Участки гена 16S рРНК были амплифицированы в реакции ПЦР (полимеразная цепная реакция) и секвенированы с использованием комбинации праймеров: M13 forward (5'-CGC CAG GGT TTT CCC AGT CFC GAC-3') и M13 reverse (5'-TCA CAC AGG AAA CAG CTA TGAC-3') [14]. Поиск в базе данных GenBank нуклеотидных последовательностей, гомологичных в отношении полученных нами, проводили с помощью программы поиска и выравнивания BLAST. Результаты секвенирования обрабатывали при помощи пакета программ Lasergene 5.03 (DNASTAR, Inc., США).

## Результаты и их обсуждение

**В** ходе экспериментов нами было проанализировано 2 образца донного осадка (оз. Татарское болото и р. Сумка). По полученным результатам оптической микроскопии в обоих случаях преобладали спириллы, которые представляют собой клетки спиральной формы с закругленными концами. Размер клеток составил 12-30×3-5 мкм (рис. 1). Все клетки обладали подвижностью.

Для определения таксономического положения бактерий участки гена 16S рРНК были амплифицированы в реакции ПЦР и секвенированы с использованием комбина-



**Рис. 1.** Флуоресцентное изображение клеток магнитобактерий (краситель – акридиновый оранжевый).

Таблица 1

База данных нуклеотидных последовательностей BLAST

Штамм	Description	Max score	Total score	Query coverage	E value	Max ident
DR-1	EU809644 1018 bp DNA linear ENV 03-AUG-2008 uncultured <i>Desulfovibrio</i> sp. clone KS-639 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	852	852	99 %	0,0	98 %
DR-2	GQ206312 1461 bp DNA linear ENV 01-JUN-2010 uncultured <i>Azospirillum</i> sp. clone 2A2H7C4 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	1037	1037	95 %	0,0	92 %
DR-3	EU675666 1454 bp DNA linear BCT 02-JUN-2010 <i>Magnetospirillum</i> sp. QH-2 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	985	985	98 %	0,0	96 %
DR-4	GQ206312 1461 bp DNA linear ENV 01-JUN-2010 uncultured <i>Azospirillum</i> sp. Clone 2A2H7C4 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	571	571	100 %	5e-160	99 %
DR-5	EU675666 1454 bp DNA linear BCT 02-JUN-2010 <i>Magnetospirillum</i> sp. QH-2 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	839	839	100 %	0,0	98 %
DR-6	EU675666 1454 bp DNA linear BCT 02-JUN-2010 <i>Magnetospirillum</i> sp. QH-2 16S ribosomal RNA gene, partial sequence	817	817	99 %	0,0	98 %
DR-7	EU809644 1018 bp DNA linear ENV 03-AUG-2008 uncultured <i>Desulfovibrio</i> sp. clone KS-639 16S ribosomal RNA gene,	828	828	100 %	0,0	100 %

ции праймеров (M13f и M13r), как наиболее отвечающей требованиям идентификации бактерий [2]. После ПЦР-амплификации было выделено 7 риботипов (DR- 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7), которые далее были секвенированы.

Секвенирование вышеуказанных фрагментов позволило нам получить их последовательности и сравнить с нуклеотидными последовательностями ранее описанных и внесенных в базу данных BLAST. Результаты поиска представлены в табл. 1.

Проведенные исследования по установлению таксономического положения выделенных микроорганизмов на основании молекулярно-генетического анализа позволили определить их родовую принадлежность. Таксономический анализ свидетельствует том, что микрофлора донных осадков относится к  $\alpha$ -подклассу протеобактерий. Штаммы DR-3, DR-5, DR-6 ближе всего к представителям рода *Magnetospirillum*, обнаруживая с ними 96-98 % гомологию. Штаммы DR-1 и DR7 ближе всего к представителям рода *Desulfovibrio*, обнаруживая с ними 98-100 % гомологию. Штаммы DR-2 и DR4 ближе всего к представителям рода *Azospirillum*, обнаруживая с ними 92-99 % гомологию.

## Заключение

Таким образом, показано, что в составе ила и воды природных водоемов Республики Татарстан обитают МТБ. Выделены представители рода *Magnetospirillum*, которые имеют способность к внутриклеточной биоминерализации соединений железа. Полученные данные представляют интерес для дальнейших исследований в области изучения круговорота железа в природе, разработки биотехнологических методов очистки сточных вод, осадков и почв от тяжелых металлов.

Данная работа выполнена в рамках проекта № 6286, в рамках целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» мероприятие 2, раздел 2.1, подраздел 2.1.1

## Литература

1. Горленко В.М. Экология водных микроорганизмов / В.М. Горленко, Г.А. Дубинина, С.И. Кузнецов // М.: «Наука». 1977. 289 с.

2. Schuler D. Formation of Magnetosomes in Magnetotactic Bacteria // *Mol. Microbiol. Biotechnol.* 1999. V. 1. P. 79–86.
3. Schuler D. Bacterial magnetosomes: microbiology, biomineralization and biotechnological applications / D. Schuler, R.B. Frankel // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999. V. 52. P. 464–473.
4. Kopp R. E. The identification and biogeochemical interpretation of fossil magnetotactic bacteria / R. E. Kopp, J. L. Kirschvink // *Earth-Science Reviews.* 2008. V. 86(1–4). P. 42–61.
5. Kopp R. E. Chains, clumps, and strings: Magnetofossil taphonomy with ferromagnetic resonance spectroscopy / R. E. Kopp, B. P. Weiss, A. C. Maloof, H. Vali, C. Z. Nash, J. L. Kirschvink // *Earth and Planetary Science Letters.* 2006. V. 247. P. 10–25
6. Blakemore R.P. Magnetotactic bacteria / R.P. Blakemore // *Science.* 1975. V. 190. № 4212. P. 377–379.
7. Spring S. Dominating role of an unusual magnetotactic bacterium in the microaerobic zone of a freshwater sediment / S. Spring, R. Armann, W. Ludwig, K.H. Schlefer, H. Gemerden, N. Petersen // *Appl. And Environ. Microbiol.* 1993. V. 59. № 8. P. 2397-2403
8. Banerjee S. K. Ferrimagnetic properties of magnetite. In: *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms* / S. K. Banerjee, B. M Moskowitz // Plenum Press, New York and London. 1997. P. 17-41
9. Чертов Н.В. Магнитотактические бактерии водоемов Нижней Волги: дис. ... канд. биол. наук : 03.00.07, 03.00.18 / Чертов Николай Владимирович. М., 2000. 124 с. Библиографю: с. 89-106.
- Ключевые слова:**  
донные осадки,  
магнитотактические  
бактерии
10. Blakemore R.P. Magnetic navigation in bacteria / R.P. Blakemore, R.B. Frankel // *Sci. Am.* – 1982. V. 245. № 6. P. 58-65
11. Kirschvink J.L. South-seeking magnetotactic bacteria / J.L. Kirschvink // *J. Exp. Biol.* 1980. № 86. P. 345–347.
12. Stolz J.F. Magnetosomes / J.F. Stolz // *J. of Gen. Microbiol.*- 1993.- V.139.- P. 1663-1670
13. Heyen U. Growth and magnetosome formation by microaerophilic *Magnetospirillum* strains in an oxygen-controlled fermentor / U. Heyen, D. Schuler // *Appl Microbiol Biotechnol.* – 2003. V. 61. P. 536–544.
14. Nash C. Mechanisms and evolution of magnetotactic bacteria 2008: Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy; Defended May 22, 2008 / C. Nash; California Institute of Technology Pasadena. - California, 2008. 138 p.
15. Flies C.B. Combined approach for characterization of uncultivated magnetotactic bacteria from various aquatic environments / C.B. Flies, J. Peplies, D.Schuler // *Applied and environmental microbiology.* 2005. V. 71 № 5. P. 2723–2731.
16. Филина Н.Ю. Биология и экология бактерий, образующих магнитоупорядоченные соединения железа: автореферат ... на соискание канд. биол. наук : М. 1998. 24 с.
17. Bulat, S. A. UP-PCR analysis ITS1 ribotyping of *Trichoderma* and *Gliocladium* fungi / M. Lubeck, N.V. Mironenko, D.F. Jensen, P.S. Lubeck // *Mycol. Res.* 1998. № 102. P. 933-943.

R.I. Tuhbatova, E.A. Shishkina, D.I. Tazetdinova, F.K. Alimova, D.K. Nurgaliev

## MAGNETOTACTIC BACTERIA OF NATURAL WATERS OF REPUBLIC OF TATARSTAN

Magnetotactic bacteria were shown to be as a part of silt and water of natural reservoirs in the Republic of Tatarstan. Representatives

of sort *Magnetospirillum* having ability to an endocellular biomineralization of iron compounds have been allocated.

**Key words:** Magnetotactic bacteria, bottom sediments