

*Ахметова А.З.,
Саттарова Л.Н.,
Ковалевская И.В.,
Сафиуллина Т.Р.,
Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»;
Зенитова Л.А.,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

К ВОПРОСУ КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ СИЛИКАГЕЛЯ КАК ВТОРИЧНОГО МАТЕРИАЛЬНОГО РЕСУРСА

При высоких мощностях современного химического и нефтехимического производства, в том числе и в Республике Татарстан, накопление твердых промышленных отходов неизбежно. Если учесть, что многие химические и нефтехимические предприятия РТ были построены в годы индустриализации СССР и работают достаточно давно, то очевидно, что количество промышленных отходов неуклонно растет с учетом складываемых не утилизируемых отходов.

По данным сайта waste.ru «Управление отходами. Проблемы и решения» [1] ежегодно в Татарстане образуется до 12 млн. тонн отходов, из них промышленные отходы составляют в среднем 17 процентов (8,4 млн. тонн), твердые бытовые отходы – 7 (0,84 млн. тонн), отходы животноводства – до 76 процентов от общего объема (9,12 млн. тонн). Из общего объема образующихся отходов 24 процента остается на хранении на территории предприятий, 9 процентов вывозится на полигоны твердых бытовых и промышленных отходов, 2 - обезвреживается, 65 - передается по договорам предприятиям, имеющим лицензию на право деятельности по сбору, использованию, обезвреживанию, транспортировке и размещению опасных отходов.

Конечно, в настоящее время каждое крупное предприятие имеет свою экологическую политику или так называемый «экологический портрет компании». Если рассматривать такие предприятия, как ОАО «Татнефть», ОАО «Нижекамскнефтехим», ОАО «ТАИФ-НК», ОАО «Казаньоргсинтез» и т.д., то можно увидеть, что они тратят колоссальные суммы на реализацию экологических программ. К примеру, ОАО «НКНХ» планирует затратить на экологическую программу, рассчитанную на 2007-2015 гг. около 5,3 млрд. руб., в том числе: на повышение экологической эффективности – около 2,8 млрд. рублей, на реализацию действующих и строительство новых природоохранных объектов – около 1,81 млрд. рублей, на совершенствование мониторинга, профилактические и организационные мероприятия – около 650 млн. рублей [2]. При этом на период действия программы планируется сэкономить: 6044 тыс. Гкал тепла; 414 млн. кВт·ч электроэнергии; 21 тыс. т условного топлива; 61 тыс. т углеводородного сырья. Ожидается предотвратить выбросы в окружающую среду: 6,4 тыс. т вредных веществ в атмосферу; 3,9 млн. м³ сточных вод; одну тысячу тонн не утилизируемых отходов. Здесь к не утилизируемым отходам можно отнести формованные реагенты, сорбенты, катализаторы, в том числе силикагели различных марок, используемые на ОАО «НКНХ» в качестве осушителей газоз-воздушных смесей, реагентов. Также силикагели входят в состав некоторых катализаторов. Доля их в общем объеме не утилизируемых отходов существенна и поэтому проблема их обезвреживания требует безотлагательных решений. Однако, следует учитывать, что данный отход может быть переведен в разряд вторичных материальных ресурсов (ВМР).

Нами был проведен анализ методов и способов утилизации силикагелей на территории Республики Татарстан, Российской Федерации и стран содружества СНГ. Как показал литературный и патентный анализ, указанная проблема изучена недостаточно, в научно-технической литературе мало работ, посвященных способам и разработкам технологий обезвреживания отработанного силикагеля. Поэтому изыскание способов утилизации и обезвреживания отходов силикагеля для снижения его негативного воздействия на природные экосистемы является актуальным и своевременным.

Однако литературные источники содержат ряд интересных данных по этой проблеме. Так авторы [3] предлагают способ обезвреживания силикагеля – экологически опасного отхода процесса подготовки газа к транспортировке в качестве гидравлической добавки при производстве водостойкого бетона на основе гипсоцементно-пуццоланового связующего. Авторами было доказано, что отработанный силикагель имеет третий класс опасности, так как в процессе адсорбции примесей из природного газа он прочно удерживает углеводороды фракции С5 и выше, которые при высокотемпературной регенерации сорбента превращаются в более сложные органические соединения, снижающие активность поглотителя. Доля углеродистых отложений составляет

примерно 5-8% по массе, которые при наземном складировании силикагеля могут вымываться под действием осадков, загрязняя водные стоки. Нужно отметить, что утилизация отхода силикагеля предложенным способом значительно снижает миграцию загрязняющих веществ с поверхности сорбента в окружающую среду, являясь надежным способом его обезвреживания.

Еще один интересный метод описан в статье [4]. Здесь авторы предлагают совместную утилизацию двух отходов нефтегазового комплекса: нефтешлама и отработанного силикагеля. При этом был получен сыпучий гранулированный продукт с меньшим классом опасности, чем исходные отходы III класса опасности, который можно использовать как ВМР при производстве, например, строительных материалов.

Существуют способы утилизации силикагеля при получении искусственных цеолитов типа А, Х и Y [5,6], при обезвреживании радиоактивных и токсичных донных отложений [7], при получении легкого заполнителя [8], тампонажного материала [9], а также при производстве жидкого стекла [10].

Нами предлагается метод утилизации отхода силикагеля (ГОСТ 3956-76) в качестве наполнителей полимерных композиций, например, полиуретанов, получаемых литьевым способом и полиуретановых герметизирующих материалов. Целесообразность использования в качестве ВМР отработанного силикагеля процессов сушки газо-воздушных смесей от влаги определяется некоторыми его положительными свойствами:

- отработанный силикагель не содержит в своем составе загрязняющих веществ, так как удерживает на своей поверхности при процессах адсорбции-десорбции газо-воздушных смесей только влагу. Его вредное воздействие на окружающую среду заключается в образовании пыли при хранении. При этом он является химически инертным веществом, не влияющим на ход процесса поликонденсации при формировании сетчатых полиуретановых полимеров;
- силикагель является (по многим литературным источникам) неактивным наполнителем, т.е. возможно создание высоконаполненных композиций;
- высокая доступность силикагеля (в среднем на крупном промышленном предприятии его образуется около 5 т/год);
- низкая стоимость отхода и его универсальность: возможно применение в качестве наполнителя для различных уретановых герметиков, термо- и реактопластов, а также резиновых смесей при производстве РТИ.

Для синтеза базового и наполненных полиуретановых герметиков использовались форполимер СКУ-ПФЛ-100 (ТУ 38.103-137-78); отработанный силикагель (ГОСТ 3956-76); отверждающий агент 4,4'-метилена-бис-(о-хлоранилин) (ТУ 6-14-9-80). Для синтеза литьевых полиуретанов (ПУ) типа СКУ-ОМ применяли олигоэфир адипиновой кислоты и этиленгликоля (ПЭА), смесь 2,4- и 2,6 -толуиленидиизоцианата (ТДИ 80/20), Агидол 51,52,53 в качестве катализатора.

Для определения структуры наполнителей, строения их кристаллической решетки и выявления изменений структуры под действием высоких температур были использованы рентгенографический фазовый анализ (РСА), атомно-силовая микроскопия (АСМ). Адсорбционное взаимодействие между наполнителем и компонентами полиуретановых систем изучалось методами ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии, применялись расчетные методы. Физико-химические свойства полученных полимерных материалов подвергались испытанию в соответствии с ГОСТ 270-75. Результаты исследований представлены в работах [11, 12].

Была разработана экологически целесообразная и экономически выгодная технология получения наполненного литьевого ПУ СКУ-ОМ. Технология включает в себя следующие стадии: 1) измельчение отработанных отходов до требуемой степени дисперсности, 2) введение наполнителя в олигоэфирную составляющую, 3) сушка наполненного олигоэфира, 4) синтез, 5) формование, 6) термостатирование, 7) выемка готового изделия из формы. Содержание наполнителя в олигоэфирной составляющей ПУ типа СКУ-ОМ колебалось от 1 до 10 % по массе. Также была разработана технология получения герметизирующего материала на основе полиуретанового связующего с содержанием отработанного силикагеля до 30 % масс. полученные материалы не отличаются по своим свойствам от ненаполненных аналогов, поэтому в данном случае используемый твердый отход можно рассматривать как усиливающий наполнитель. В тоже время возможность введения отработанного силикагеля существенно снижает стоимость композиции в целом, одновременно решая вопросы охраны окружающей среды промышленных регионов.



Рис. 1. Схема комплексной утилизации отработанного силикагеля

Таким образом, на основании проведенных исследований и изучения опыта других коллег нами предлагается примерная схема комплексной утилизации отработанного силикагеля (рисунок 1), которую можно реализовать на любом крупном промышленном предприятии, которое складировать данный отход на своей территории. При этом следует учитывать, что отход переводится в разряд вторичных материальных ресурсов, способных восполнить сырьевую базу в различных областях народного хозяйства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайт www.waste.ru, <http://www.waste.ru/modules/news/print.php?storyd=37>.
2. Официальный сайт ОАО «Нижнекамскнефтехим».
3. Альварис, Я.А. Исследование твердых отходов нефтегазового комплекса и использование их в качестве ВМР. 2.* Утилизация отработанного силикагеля с получением экологически безопасных строительных материалов / Я.А. Альварис, В.Ф. Черных, Т.А. Солнцева, Т.П. Косулина // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. -2009.-№1. – С.31-37.
4. Литвинова, Т.А. Регенты для обезвреживания нефтешламов / Т.А. Литвинова, Т.В. Винникова, Т.П. Косулина // Экология и промышленность России. – 2009. - №10. – С. 40-43.
5. Пат. 2081061 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 В 39/14, С 01 В 39/22. Способ получения цеолита типа А или Х / Ищенко Л.М., Косолапова А.П., Зозуля В.И.; заявитель и патентообладатель Грозненский нефтяной научно-исслед. ин-т. - № 4937083/23; заявл. 16.05.1991; опубл. 10.06.1997. – 3 с.
6. Пат. 2090502 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 В 39/24. Способ получения высокомолекулярного цеолита типа Y / Павлов М.Л., Левинбук М.И., Савина Е.М., Смирнов В.К., Виденев Г.А., Суркова Л.В.; заявитель и патентообладатель ТОО «Катахим». - № 96102219/25; заявл. 08.02.1996; опубл. 20.09.1996. – 3 с.
7. Пат. 2195727 Российская Федерация, МПК⁷ G 21 F 9/16. Способ переработки радиоактивных и токсичных донных отложений / Лифанов Ф.А., Полканов М.А. и др.; заявитель и патентообладатель Моск. гос. пред-тие «Объединенный эколого-технологический науч.-исслед. центр по обезвреживанию РАО и охране окр. среды». - № 2001119292/06; заявл. 12.07.2001; опубл. 27.12.2002. – 5 с.

8. Пат. 2055030 Российская Федерация, МПК⁶ С 04 В 14/12. Сырьевая смесь для получения легкого заполнителя/ Сафронов В.С., Чернышова Н.Е. и др.; заявитель и патентообладатель Самарс. госуд. технич. ун-т. - № 5026366/33; заявл. 23.12.1991; опубл. 27.02.1996. – 3 с.
9. Пат. 2154730 Российская Федерация, МПК⁷ Е 21 В 33/138. Тампонажный материал / Вяхирев В.И., Гереш П.А., Добрынин Н.М. и др.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Нефтегазовая компания «Стройтрансгазойл». - № 99125240/03; заявл. 02.12.1999; опубл. 20.08.2000. – 3 с.
10. Пат. 2085489 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 В 33/32. Способ получения жидкого стекла / Карнаухов Ю.П., Шарова В.В.; заявитель и патентообладатель Братский индустриальный ин-т. - № 95109463/25; заявл. 06.06.1995; опубл. 27.07.1997. – 3 с.
11. Хусаинова, Г.Р. Изучение возможности использования измельченных твердых промышленных отходов в качестве наполнителей литьевых полиуретанов/ Г.Р. Хусаинова, Э.Р. Гараева, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова // Вестн. казан. технол. ун-та. – 2007. - №2. – С. 64-68.
12. Ковалевская, И.В. Модификация полиуретановых герметиков дисперсными неорганическими наполнителями, представляющими собой отходы производства/ И.В.Ковалевская, Г.Р.Хусаинова, Т.Р.Сафиуллина, Л.А. Зенитова // Вестн. казан. технол. ун-та. – 2010. - №1. – С. 225-233.

*Ахремчик О. Л.,
Липатов Д.Ю.,*

ФГБОУВПО «Тверской государственной технической университет»

ОЦЕНКА ПСИХОФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОПЕРАТОРА КАК ФАКТОРА БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В ходе исследований рассматривается система «оператор – программно-технический управляющий комплекс – технологическая установка». При этом в качестве оператора рассматривается человек, выполняющий функции диспетчерского контроля и анализа трендов технологических параметров, не выполняющий функции настройки контуров системы управления процессами и аппаратами химических производств.

Рассматриваемая система характеризуется тем, что человек является одним из основных факторов, влияющих на безопасность химических производств. Оператор судит о состоянии объекта не по данным непосредственного наблюдения, а на основании восприятия сигналов на мониторе ЭВМ. Осуществляя дистанционное управление, человек получает необходимую информацию в закодированном виде, что обуславливает необходимость декодирования и мысленного сопоставления полученной информации с состоянием управляемого объекта. При нормальном протекании процесса основной функцией оператора является контроль и наблюдение за его ходом, при возникновении нарушения оператор должен осуществить резкий переход от монотонной работы в условиях «оперативного покоя» к активным действиям по ликвидации возникших отклонений.

Обобщенный ненаблюдаемый фактор, определяющий выбор программно-технического комплекса для взаимодействия с оператором, рассматривается в виде аддитивного сочетания исходных свойств с использованием методики, разработанной на примере реакторов объекта по уничтожению химического оружия [1]:

$$F = k_1 Atr^1 + k_2 Atr^2 + k_3 Atr^3 + k_4 Atr^4 + k_5 Atr^5 + k_6 Atr^6 + k_7 Atr^7 + k_8 Atr^8, \quad (1)$$

где Atr^1 , Atr^2 – нижняя и верхняя граница диапазона измеряемых технологических параметров, Atr^3 – класс точности прибора, Atr^4 – экономические затраты на приобретение и наладку, Atr^5 , Atr^6 – число входов и число выходов, Atr^7 – возможность решения оптимизационных задач с применением комплекса, Atr^8 – эффективность выполнения функций диспетчерского контроля, k_i – нагрузка i -го свойства на скрытый фактор.

Входящая в (1) с высоким значением коэффициента эффективность выполнения функций диспетчерского контроля с применением встроенных в оборудование регулирующих приборов определяется как сложностью алгоритма настройки, так и состоянием оператора.

Предполагаем, что оператор, являясь звеном замкнутой динамической системы, при управлении несложными по динамическим свойствам объектами может быть представлен с использованием передаточной функции вида:

$$W_q(p) = \frac{\kappa M(p)}{N(p)} e^{-\tau p}, \quad (2)$$

где κ , τ – коэффициент усиления и время запаздывания оператора, $M(p), N(p)$ – полиномы.

Полином $M(p)$ отражает способность оператора к учёту первой и второй производных контролируемого сигнала. Полином $N(p)$ характеризует реакцию нервно-мышечной системы, свойство фильтрации высокочастотных составляющих и т. д.

При управлении сложными объектами, к которым относятся процессы и аппараты химических производств, определение порядка и коэффициентов полиномов в выражении (2) затруднено. Поэтому предлагается подход, при котором допущение о приемлемом для целей управления и безопасности установившемся состоянии оператора принимается на основе оценки уровня шума, вносимого оператором при рассмотрении обобщенного описания:

$$x' = f(x, u, t) + g(u, t)\zeta(t), x = (x_1, \dots, x_n), u \in \{U\}, \quad (3)$$

где x' – производная в пространстве состояний рассматриваемой системы, $g(u, t)\zeta(t)$ – составляющая математического описания, описывающая влияние случайных факторов, n – число координат состояния объекта управления, u – управления из класса $\{U\}$.

Новизной подхода является то, что в выражении (3) к координатам пространства состояний описания объекта добавляется фактор, отражающий психофизиологическое состояние оператора. Оценка состояния направлена на получение данных о возбудимости, лабильности и реактивности нервной системы оператора. Авторами предлагается осуществлять оценку на основе разброса времени зрительно-моторных реакций оператора. Оценка производится как самим оператором, так и автоматически на основе расчета трендов показателей, отражающих состояние нервной системы.

В процессе оценки в рассматриваемой системе организуется взаимодействие, охватывающее отдельные органы оператора (зрительные анализаторы, головной мозг, двигательные мышцы руки и пальцев) и структурные составляющие ЭВМ (монитор, модуль ввода-вывода, центральный процессор, модуль видеоадаптера, контроллер прерываний, оперативную и постоянную память, клавиатуру, мышь).

Функции выработки воздействия на оператора и контроля его реакции выполняет программный модуль, входящий в состав программного обеспечения АСУТП химических производств. Модуль отличается от программных модулей, используемых в системе управления технологическим оборудованием химических производств и от программ, используемых в ходе психофизиологических исследований в спортивной медицине, силовых структурах, центрах занятости и др. тем, что оценка оператора должна осуществляться без отвлечения его от основной функции контроля за состоянием технологического процесса.

При оценке состояния к программному модулю предъявляются требования: расширенная функциональность, удобство в работе и обслуживании, возможность сохранения и обработки данных, поддержка работы в нескольких операционных системах, высокая скорость работы, возможность тестирования и автоматического запуска модуля без прерывания работы центрального процессора программно-технического комплекса, формат сохранения данных должен удовлетворять основным требованиям хранения данных, содержать файлы импорта данных, структура которых поддерживается программами обработки данных.

Данные требования являются основанием для введения связанного с ними дополнительного слагаемого в выражение (1) для описания программно-технического комплекса, используемого в системах управления и диспетчерского контроля процессами и аппаратами химических производств.

При выборе языка программирования для реализации выделенных функций рассматривались: языки низкого уровня, языки высокого уровня, специализированные программные среды. Для первых версий программного обеспечения осуществлен выбор среды Borland Delphi 7. Дальнейшее направление работ ориентировано на встраивание разработанных модулей в состав существующих систем диспетчерского контроля и оперативного управления химическими производствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахремчик, О. Л. Модели для построения АСУТП объекта уничтожения химического оружия / О. Л. Ахремчик, Ю. Н. Матвеев // Труды 12 международной НТК «Кибернетика и высокие технологии 21 века». Воронеж, НПФ «Саквое», 2011. С.283-289.

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ КОНТРОЛЛЕРЫ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛНИТЕЛЬНЫМИ УСТРОЙСТВАМИ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ

Традиционно исполнительные устройства, содержат: блок усиления, исполнительный механизм, регулирующий орган, блок ручного управления (дублер), датчик положения, блок обратной связи, блок сигнализации конечных положений [1]. В рассматриваемой структуре отсутствуют составляющие, обеспечивающие безопасность технологического процесса. В практике инженерного проектирования систем управления технологическим оборудованием химических производств основное внимание при выборе приборов для работе с исполнительными устройствами в первую очередь уделяется показателям качества технологического процесса. Для управления исполнительными устройствами используются промышленные контроллеры, не сертифицированные с точки зрения стандартов безопасности. Введение в действие стандартов, регламентирующих безопасность на производстве, видоизменяет основу для проектирования и функционирования элементов системы управления технологическими процессами химических производств [2].

В составе системы управления для реализации функции обеспечения безопасности в технологических установках должны применяться устройства, при срабатывании которых формируется сигнал на отключение агрегатов. Наличие сертифицированного устройства безопасности в качестве промежуточного звена между датчиком безопасности и исполнительным устройством, входящим в состав системы управления, является принципиально новым моментом. После обработки сигналов датчиков устройство безопасности генерирует сигнал на отключение исполнительных устройств. Устройство безопасности не является частью регулирующего контроллера, не входит в государственную систему приборов и при автоматизированном проектировании требует дополнительной вершины в предметной онтологии классов технических средств автоматизации, приводящей к расширению баз данных и правил синтеза цепей системы управления.

Расширенным набором данных, описывающим требования к создаваемой системе управления, являются множества характеристик и функций ее цепей:

$$D1=\{T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8\}, D2=\{\Phi1, \Phi2, \Phi3, \Phi4, \Phi5, \Phi6\},$$

где D1, D2 – наборы данных для описания системы управления при проектировании; T1 – быстродействие; T2 – точность; T3 – надежность; T4 – стоимость; T5 – потребляемая мощность; T6 – габариты; T7 – условия эксплуатации; T8 – обеспечение безопасности технологического процесса; функции: управления (Φ1), сигнализации (Φ2), связи (Φ3), питания (Φ4), измерения (Φ5), аварийного отключения (Φ6).

Выбор управляющего устройства осуществляется с учетом группы свойств, задающей особенности реализации контура управления и составляющих его функциональных цепей, связанных с необходимостью реализации функции аварийного отключения. Пример представления свойств специализированного контроллера:

$$Atr = \langle x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8 \rangle,$$

где x_1 – число переменных в решаемой задаче управления, x_2 – тип задачи, x_3 – метод решения, x_4 – точность решения, x_5 – число устройств, обменивающихся данными в процессе решения, x_6 – скорость обмена данными, x_7 – необходимость обмена данными в процессе решения в реальном времени, x_8 – влияние результатов решения на безопасность технологического процесса.

На многих предприятиях химической промышленности РФ используются релейно-контакторные схемы управления исполнительными механизмами в которых выходные контакты датчиков безопасности подключаются непосредственно (или через промежуточные реле) на катушки управления электрическими приводами механизмов. Контроль исправности датчиков осуществляется в период профилактических осмотров или при диагностике неисправности исполнительных механизмов. Использование специализированных контроллеров позволяет снизить влияние «человеческого фактора» за счет постоянного контроля исправности цепей управления и исполнительных устройств.

Элементная база специализированных контроллеров соответствует наивысшим требованиям по надежности и каждый компонент проходит дополнительные заводские тестирования и испытания. Контроллер имеет дублированный главный процессор, что позволяет в случае возникновения ошибки главного процессора, по методу сравнения вычисляемых значений, достоверно и своевременно определить, локализовать неисправность, выдать сообщение о неисправности и автоматически

перевести объект управления в безопасное состояние. Дополнительным звеном диагностики является сторожевой таймер, который контролирует оба процессора контроллера.

В состав специализированного устройства входит управляющая логическая схема обработки входных сигналов и высоконадежные электромеханические реле. Сертифицированным устройством безопасности предусмотрено подключение датчиков безопасности по схемам с резервированием входных сигналов (например, по двухканальной схеме). Логическая управляющая схема сертифицированного устройства безопасности обеспечивает постоянный контроль входных цепей и цепей обратной связи, контролирующих неисправности исполнительных устройств. При этом используются не только традиционные датчики положения исполнительных механизмов, но и датчики, позволяющие контролировать короткое замыкание («сваривание контактов») в исполнительных цепях.

Отдельным вопросом при компоновке технологического объекта является нормирование элементов, работающих совместно со специализированным контроллером по одинаковым категориям безопасности, что приводит к возрастанию экономических затрат при создании системы управления.

Рассмотрение вопросов безопасности химических производств позволяет констатировать, что необходима модификация типовых проектных решений по автоматизации технологических объектов химических производств с учетом иерархического подхода, когда система управления безопасностью находится на более высоком уровне иерархии по отношению к обычной системе управления, обеспечивающей поддержание значений технико-экономических показателей в заданных пределах. Даная модификация отражает расширение множества функций системы управления и множества взаимосвязанных элементов. Для управления исполнительными устройствами с учетом требований безопасности должен быть выделен резервный канал, обеспечивающий блокировку технологического аппарата и выключение исполнительного устройства для достижения целей безопасности производства. Управление по данному каналу осуществляется специализированным контроллером, который не дублирует основной регулирующий прибор, а выполняет свои функции поддержания безопасности производственного объекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахремчик, О. Л. Теоретическое введение в лабораторный практикум по техническим средствам автоматизации / О. Л. Ахремчик. Тверь, РИЦ ТГТУ, 2008. – 144 с.
2. [ГОСТ Р ИСО 13849-1-2003](#) «Безопасность оборудования. Элементы систем управления, связанные с безопасностью». – М.: Госстандарт России, 2004. – 32 с.

*Буй Динь Ньи,
Самуилов Я.Д.,*

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОСУЛЬФИДА НАТРИЯ

На предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности одна из основных экологических проблем связана с необходимостью обезвреживания или утилизации загрязненных сернисто-щелочных стоков (СЩС). СЩС представляют собой водные растворы натриевых солей разной концентрации: гидросульфидов, сульфидов, меркаптидов, карбонатов, сульфатов, а также фенолятов натрия и водорастворимых или эмульгированных нефтепродуктов [1].

Наибольшим интересным методом обезвреживания сернисто-щелочных стоков является окисление токсичных сернистых соединений кислородом воздуха из-за его доступности и невысокой стоимости. В отсутствие катализаторов процесс окисления кислородом осуществляется при температуре 90-110⁰С и давлении 0,3-0,5 МПа [2]. Использование катализаторов в этом процессе позволяет интенсифицировать окисление. Каталитической активностью в этом процессе обладают соли металлов переменной валентности, такие, как Ni, Mn, Cu, Co, Fe [3].

Целью работы является исследование активности оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления гидросульфида натрия.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Изучить влияние природы оксидов металлов переменной валентности в реакции окисления NaSH;

- Сравнить смесевые композиции оксидов металлов, проявившие наибольшую каталитическую активность в реакции окисления NaSH;
- Подобрать катализатор с максимальной активностью и исследовать факторы, влияющие на его активность.

Результаты исследования показывают, что максимальную активность при окислении растворов гидросульфида натрия кислородом проявляют катализаторы с MnO₂ и CuO, в присутствии которых начальные скорости окисления гидросульфида натрия в 1,8 и 1,6 раз выше по сравнению с холостым опытом. Катализаторы на основе оксидов металлов переменной валентности: NiO, Co₃O₄, Cr₂O₃ проявляют незначительную активность, часть из испытанных оксидов: V₂O₅, Fe₂O₃ - не влияют на скорость окисления гидросульфида натрия, а катализаторы на основе TiO₂ и MoO₃ - даже ингибируют окисление NaSH. Исследование активности смесевой композиции разной концентрации MnO₂ и CuO показывает, что наибольшей активностью в реакции окисления NaSH обладает CuO-15/MnO₂-5 (1.635 ppm·c⁻¹). Сравнение каталитической активности известного фталоцианинового катализатора КС-20, основным каталитическим компонентом которого является 20%-ый концентрат фталоцианина кобальта в полимере, показало, что катализатор MnO₂-5/CuO-15 обладает более высокой активностью (v₀ = 1,635 ppm/c) при окислении гидросульфида натрия в сравнении с известным катализатором КС-20 (v₀ = 1,35 ppm/c).

Исследование влияния концентрации каталитического компонента – оксидов марганца и меди (при соотношении MnO₂:CuO=1:3) в полимерной матрице показывает что с ее увеличением скорость реакции окисления гидросульфида натрия растет в диапазоне от 0 до 15%. Дальнейшее увеличение концентрации оксидов не влияет на скорость окисления NaSH, что связано, видимо, с насыщением геометрической поверхности катализатора активными центрами.

Изучение влияния количества гетерогенного катализатора на скорость окисления NaSH показывает, что при увеличении массы катализатора до 5,0 г скорость реакции окисления NaSH растет. Дальнейшее увеличение количества катализатора не влияет на скорость реакции.

Изучение влияния температуры на скорость окисления гидросульфида натрия в присутствии катализатора MnO₂-5/CuO-15 показывает, что максимальная скорость окисления NaSH наблюдается при температуре 60⁰C, выше которой скорость окисления NaSH снижается.

Определение порядка реакции окисления NaSH по кислороду в присутствии катализатора MnO₂-5/CuO-15 дифференциальным методом показало первый порядок реакции. При изучении порядка реакции по гидросульфиду натрия было обнаружено, что начальная скорость реакции не зависит от концентрации исходного NaSH. Представленные данные свидетельствуют о реакции нулевого порядка

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмадуллина, А.Г. Обезвреживание и использование сернисто-щелочных отходов нефтепереработки и нефтехимии / А.Г. Ахмадуллина, Ю.Р. Абдрахимов, И.Н. Смирнов. – Тематический обзор ЦНИИТЭнефтехим, выпуск 4, М. 1990, 50 стр.
2. Пат. 2008971 Российская Федерация МПК⁷ B01J23/86. Способ окисления сернистых соединений в сточных водах / Ахмадуллина А.Г., Куницын Б.М.; Абрамова Н.М.; Кудрявцев Б.В.; Нургалиева Г.М.; Хрущева И.К. заявитель и патентообладатель ВНИИУС. - № 4934793/04, заявл. 12.05.1991; опубл. 15.03.1994.
3. Hoffinan M. R., Lim B.C. Kinetics and mechanism of oxidation of sulfide by oxygen: Catalytic by homogenous metalphthalocyanine complexes // Environmental Science Technology. 1979. - v.13. - n. 11. - P. 1406-1414.

*Буркитбаева Б.Д.,
Аргимбаева А.М.,
Естемесова Э.,*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

АДСОРБЦИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ

В газовой, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, химической и других отраслях промышленности интенсивное коррозионное разрушение машин, оборудования и технологических трубопроводов часто происходит в результате агрессивного воздействия сред, содержащих сероводород.

В последние годы в нашей стране добывается и перерабатывается большое количество сернистых нефтей с содержанием серы от 2 до 10%. В связи с этим борьба с сероводородной коррозией приобрела особо актуальное значение.

Очень часто наиболее рациональным и практически единственно доступным методом защиты оборудования от агрессивного воздействия сероводородсодержащих сред является применение ингибиторов (замедлителей) коррозии. Они позволяют при сравнительно небольших материальных затратах весьма эффективно защищать самые разнообразные системы [1].

По современным представлениям процесс коррозии металлов в кислых средах протекает по электрохимическому механизму. Главным в действии ингибитора на коррозионный процесс в кислых средах является снижение скорости анодного растворения металла и катодного процесса выделения водорода [2]. Можно предположить, что эффективными ингибиторами сероводородной кислотной коррозии стали будут соединения, которые в сероводородных растворах медленно генерируют вещества, способные давать нерастворимые продукты с сероводородом. Эти вещества могут вступать во взаимодействие со слоём хемосорбированного сероводорода, находящимся на поверхности металла, с образованием поверхностного барьера фазового характера, который прочно удерживается поверхностью. Этот барьер, нерастворимый в коррозионной среде изолирует от неё поверхность металла. С другой стороны, эффективными ингибиторами сероводородной коррозии могут быть соединения, которые хотя и не вступают в химическое взаимодействие с сероводородом, но способны адсорбироваться на поверхностном слое сероводорода. В их присутствии происходит блокировка слоя сероводорода молекулами или ионами ингибитора. Такого эффекта можно ожидать, в частности, если соединение даёт органические катионы, которые при отрицательном заряде поверхности корродирующего металла будут адсорбироваться на слое сероводорода за счет электростатической или специфической адсорбции. Стимулирующее действие сероводорода при этом устраняется или значительно уменьшается. Оно устраняется или существенно уменьшается и в том случае, если молекулы ингибитора вытесняют с поверхности адсорбированный сероводород. Если же молекулы или ионы ингибитора, адсорбированные на поверхности металла в отсутствие сероводорода, вытесняются сероводородом с поверхности и не могут адсорбироваться на слое сероводорода, будет происходить уменьшение эффективности ингибиторов в сероводородных средах [3, 4, 5].

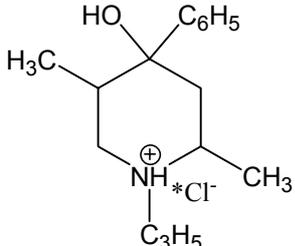
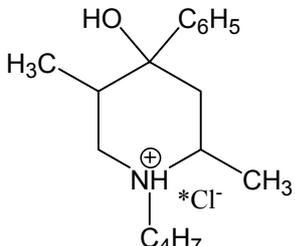
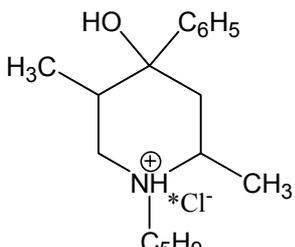
Объектами данного исследования явились производные пиперидина, которые были испытаны в качестве ингибиторов сероводородной коррозии стали (таблица 1).

В результате адсорбции ингибиторов происходит изменение структуры двойного электрического слоя, в том числе и величины адсорбционного скачка потенциала. Экранирование части поверхности сплошной пленкой ингибитора исключает её из коррозионного процесса. С целью изучения адсорбционных слоев исследуемых нами ингибиторов был использован ёмкостной метод [6].

Таблица 1

Структурные формулы и названия исследованных соединений

1	2	3
1		N-(бутен-2-ил)-2,5-диметил-4-этилпиперидин-4-ола гидрохлорид
2		N-(3-метилбутен-2-ил)-2,5-диметил-4-этинилпиперидин-4-ола гидрохлорид

3		N-аллил-2,5-диметил-4-фенилпиперидин-4-ола
4		N-бутенил-2,5-диметил-4-фенилпиперидин-4-ола гидрохлорид
5		N-(3-метилбутен-2-ил)-2,5-диметил-4-фенил-пиперидин-4-ола гидрохлорид

Именно дифференциальная ёмкость является более удобной величиной для изучения строения двойного электрического слоя. Форма кривых дифференциальной ёмкости резко меняется при введении в раствор электролита поверхностно-активного вещества. Этот метод применим лишь вблизи потенциала минимума ёмкостной кривой, т.е. потенциала нулевого заряда. Для всех растворов, содержащих помимо хлорида натрия и сероводорода добавки, исследуемых нами веществ наблюдается падение ёмкости в довольно широкой области потенциалов (рисунок 1).

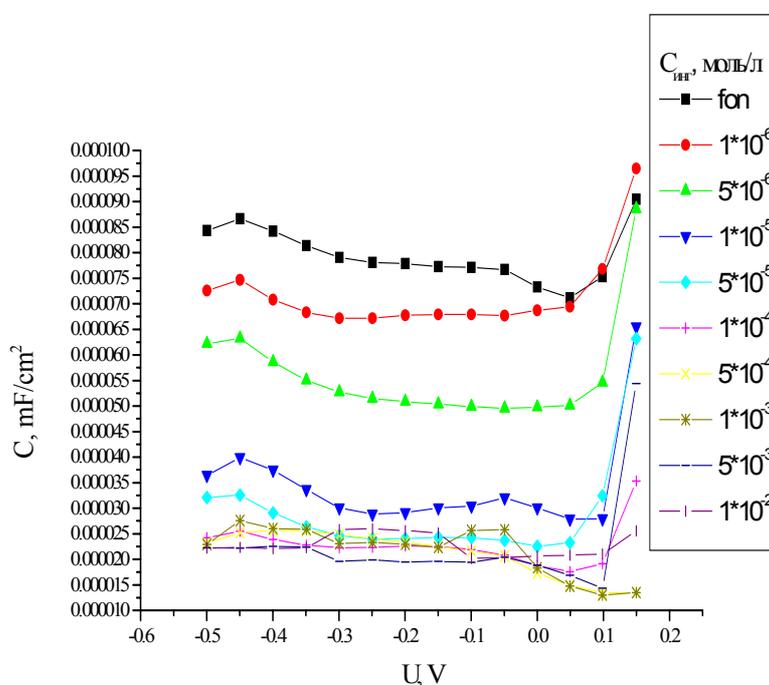


Рис. 1. Кривые дифференциальной ёмкости в сероводородсодержащей среде (3% NaCl + 0.8 г/л H₂S) с добавками ингибитора 2

Установлено [7], что защитные свойства органических ингибиторов в значительной степени определяются природой адсорбции (хемосорбция, физическая или специфическая адсорбция) и показано, что наилучшими ингибиторами являются те, которые образуют хемосорбционную связь металл – атом азота.

Известно, что для получения информации о механизме адсорбции, природе сил и связей, удерживающих адсорбированные молекулы на поверхности металла, необходимо построить изотермы адсорбции. Вид адсорбционной изотермы тесно связан с механизмом адсорбции. Основным условием применимости изотермы адсорбции является высокая скорость достижения адсорбционного равновесия, превышающая скорость растворения поверхностных слоёв металла. Установлено, что адсорбция на твердых металлах подчиняется в основном изотермам Фрейндлиха, Лэнгмюра, Фрумкина и Тёмкина. Изотерма Тёмкина описывает адсорбцию ингибиторов на неоднородной поверхности с равномерным распределением адсорбционных центров по энергиям адсорбции [8].

Адсорбция исследованных нами соединений подчиняется уравнению Тёмкина (рисунок 2). Адсорбция, соответствующая изотерме Тёмкина, указывает, как правило, на хемосорбционную природу связи молекул ингибитора и металла, имеет при этом мономолекулярный характер и практически необратима. Адсорбированные молекулы удерживаются на поверхности металла довольно длительное время. Хемосорбированные ингибиторы обладают последствием и высокой эффективностью защитного действия.

Исследованные соединения, вследствие наличия у их атомов азота двух неспаренных электронов, способны в кислых средах присоединять к своим молекулам протоны, образуя положительно заряженные комплексы. Адсорбированные на железе анионы HS^- , выполняют роль анионных мостиков, облегчая адсорбцию катиона на железе.

В результате взаимодействия с органическими катионами промежуточного комплекса, образованного по реакции:



возникает относительно прочный комплекс $\text{Fe}(\text{HS}^-)^+\text{N}$, который не способен поставлять протоны для катодного процесса, и отчасти, затрудняет анодную реакцию.

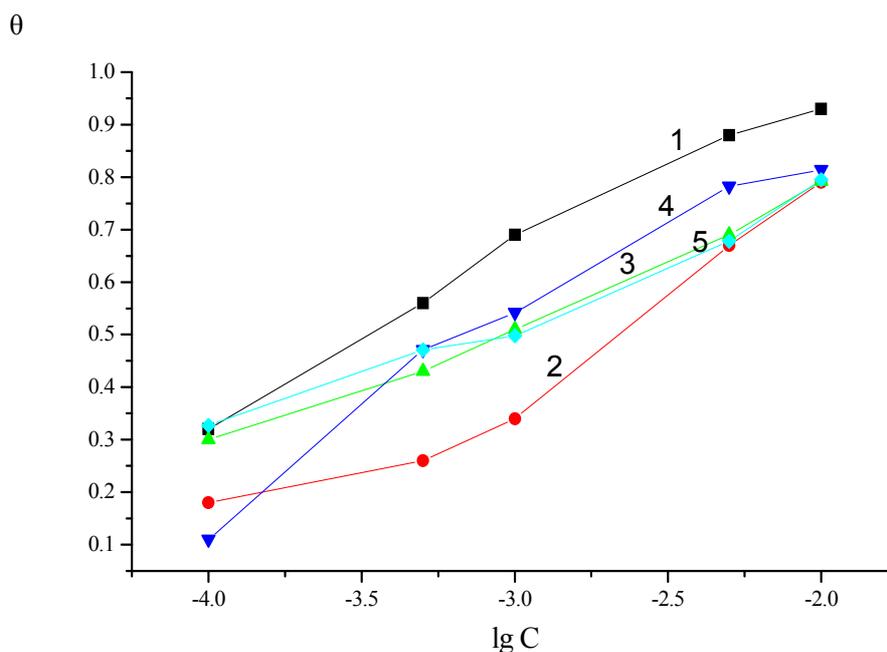


Рис. 2. Изотермы адсорбции на стали в 3% растворе NaCl + 0,8 г/л H₂S

Таким образом, наиболее эффективными ингибиторами сероводородной коррозии стали являются поверхностно-активные вещества катионного типа. Однако такая простая связь между адсорбцией и ингибирующим действием добавок реализуется не во всех случаях. Фактический эффект ингибиторов определяется природой частных электродных реакций, лежащих в основе процесса коррозии, и тем, какое влияние оказывают на них адсорбирующиеся частицы; естественно, что он не может быть предсказан только на основании одних сведений об адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алцыбева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. – М. – Л.: Химия, 1968. – 258с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 519с.
3. Иофа З.А. О механизме действия сероводорода и ингибитора на скорость коррозии железа в кислых растворах // Защита металлов. – 1980. – Т.16, № 3. – С.296-300.

4. Иофа З.А. О механизме действия сероводорода и ингибитора на скорость коррозии железа в кислых растворах // Защита металлов. – 1980. – Т.16, № 3. – С.296-300.
5. Иофа З.А. О действии сероводорода на коррозию железа и на адсорбцию ингибиторов в кислых растворах // Защита металлов. – 1970. – Т. 6, № 5. – С.491-498.
6. Решетников С.М., Круткина Т.Г., Бурмистр М.В. О взаимосвязи адсорбционных и защитных свойств ингибиторов кислотной коррозии // Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 2. – С. 173-176.
7. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981. – 181с.
8. Балезин С.А., Подобаев Н.И., Иванов Е.С. Исследование катодной реакции на железе в соляной кислоте в присутствии ингибитора БА-6 // Защита металлов. – 1974. – Т.10, № 5. – С.576-579.

*Галимова Г.В.,
Панченко А.А.,
Асфандиярова Л.Р.,
Бикбулатов И.Х.,*

*ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»,
филиал в г. Стерлитамаке*

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ СОСТОЯНИЯ ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА ГОРОДА СТЕРЛИТАМАК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН

Состояние воздушного пространства в г. Стерлитамак Республики Башкортостан определяется, в основном, деятельностью предприятий, транспорта, структурой выбросов и продолжительностью неблагоприятных метеорологических условий (НМУ) среды.

Промышленную инфраструктуру составляют предприятия теплоэнергетики, химической и нефтехимической отраслей. Они же и являются основными стационарными источниками загрязнения окружающей среды. Значительное воздействие на атмосферный воздух также оказывают передвижные источники или автотранспорт (по данным 2010 года в г.Стерлитамак эксплуатируется 65 тысяч единиц).

Основными загрязняющими веществами являются диоксид серы, оксиды азота, оксид углерода, сероводород, аммиак, хлороводород, фенол, формальдегид, бенз(а)пирен и пыль.

В задачах охраны окружающей среды большой интерес представляет не только информация о концентрациях тех или иных веществ в атмосферном воздухе города, но и математическая оценка экологического состояния. Речь идет об определении зависимостей «концентрация вещества - метеорологические условия» и «концентрация - выбросы веществ». Для оценки степени атмосферного загрязнения города был выбран метод корреляционного анализа данных мониторинга за 2001 – 2010 гг. [2, 3]. По указанному методу был произведен расчет.

Анализ парной корреляции «концентрация - выброс» показал, что наибольшая зависимость наблюдается по аммиаку (0,68). Коэффициенты корреляции для сероводорода и оксидов азота равны 0,56 и 0,49 соответственно. По остальным веществам высоких корреляционных значений не наблюдается. Таким образом, можно сделать вывод о том, что концентрации вышеуказанных загрязняющих веществ в атмосферном воздухе находятся в прямой зависимости от выбросов промпредприятий.

По результатам анализа «концентрация вещества – количество дней с НМУ» было выявлено, что максимально этой зависимости подвержены такие вещества, как сероводород (коэффициент парной корреляции 0,53), бенз(а)пирен (коэффициент 0,5) и хлороводород (коэффициент равен 0,47). Данные мониторинга в дни с НМУ подтверждают полученную зависимость: анализ показывает, неблагоприятные условия рассеивания ведут к накоплению этих загрязняющих веществ в воздушной среде города.

Корреляционный анализ данных по валовым выбросам и концентрациям приоритетных загрязнителей математически отражает следующую тенденцию – с увеличением объемов выбросов содержание загрязняющих веществ в атмосфере увеличивается. Что касается метеорологических условий среды, то можно отметить, что НМУ в меньшей степени влияют на концентрации веществ, но благодаря им происходит накопление и задерживание в воздушной среде г. Стерлитамак такого особо опасного и канцерогенного вещества, как бенз(а)пирен [1].

Также анализ показал, что на значение ИЗА (индекса загрязнения атмосферы) по г.Стерлитамак влияют выбросы стационарных источников.

В связи с тем, что на загрязненность атмосферного воздуха оказывает влияние множество факторов, математическая обработка данных воздушного мониторинга позволит определять вероятный источник повышенных концентраций загрязняющих веществ в воздушном бассейне города.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безуглая Э. Ю. Чем дышит промышленный город. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – 255.
2. Доклад о состоянии окружающей природной среды г. Стерлитамака в 2006 году. – Стерлитамак: ЮЗМУ МПР РБ, 2007. – 79 с.
3. Доклад о состоянии окружающей природной среды г. Стерлитамака в 2010 году. – Стерлитамак: ЮЗМУ МПР РБ, 2011. – 78 с.

**Гафиятова Т.П.,
Мещеряков И.В.,**

*Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

ЗАЩИТНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ АВАРИЙ И КАТАСТРОФ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

За последнее десятилетие число аварий и катастроф в промышленности возросло вследствие сложности современной промышленной технологии, недостаточной квалификации и дисциплины персонала, попустительства контролирующих органов, низкого качества проектных решений, слабой технологической дисциплины. 80% аварий на производстве носит антропогенный характер, т.е. происходит за счет нарушения правил эксплуатации техники или за счет некачественного строительства.

Для определения экономического ущерба от возможной производственной аварии на потенциально опасных предприятиях необходимо спрогнозировать ущерб и потери людей в возможных очагах поражения, выработать комплекс защитных мероприятий, создать страховой фонд в случае возникновения аварии. Статистика аварий на предприятиях свидетельствует о том, что необходима затрата средств на более качественную подготовку кадров и разработку защитных, дублирующих и иных устройств, хотя эти затраты приведут к удорожанию выпускаемой продукции. Суммарный ущерб от аварии ($У_{\Sigma}$) складывается из прямого ущерба ($У_{\Pi}$) и косвенного ущерба ($У_{\text{К}}$).

Прямой ущерб рассчитывается по формуле:

$$У_{\Pi} = (C_{\text{зд}} + C_{\text{ТО}} + C_{\text{КЭС}}) - C_{\text{а}},$$

где $C_{\text{зд}}$ – стоимость зданий

$C_{\text{ТО}}$ – стоимость технологического оборудования

$C_{\text{КЭС}}$ – стоимость коммунальных и энергетических сетей

$C_{\text{а}}$ – величина амортизации.

Косвенный ущерб оценивается по формуле:

$$У_{\text{К}} = C_{\text{НС}} + C_{\text{П}} + C_{\text{Ш}} + C_{\text{ПОМ}} + C_{\text{ЛП}} + C_{\text{СФ}},$$

где $C_{\text{НС}}$ – стоимость нового строительства

$C_{\text{П}}$ – потерянная прибыль от непроизвольной продукции

$C_{\text{Ш}}$ – штрафы за недопоставку оборудования

$C_{\text{НСЗ}}$ – стоимость незавершенного строительства

$C_{\text{ПОМ}}$ – средства на помощь и лечение пострадавших

$C_{\text{ЛП}}$ – стоимость ликвидации последствий ЧС

$C_{\text{СФ}}$ – страховой фонд.

Экономическая эффективность инженерно-технических мероприятий по предотвращению ЧС оценивается по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{У_{\Pi(\text{С})} - C_{\text{ИТМ}}}{C_{\text{ИТМ}}},$$

где $C_{ИТМ}$ - стоимость инженерно-технических мероприятий по предотвращению ЧС;
($У_{П(С)} - C_{ИТМ}$) - предотвращенный ущерб [1].

В современных условиях обязанности работодателя по обеспечению охраны труда человека на предприятиях заключаются в том, что работодатель обязан обеспечить:

- безопасность при эксплуатации производственных зданий, сооружений, оборудования, безопасность технологических процессов, безопасность применяемых в производстве материалов, эффективную эксплуатацию средств коллективной и индивидуальной защиты;
- соответствующие требования законодательства об охране труда и безопасности на каждом рабочем месте;
- организацию надлежащего санитарно-бытового и лечебно-профилактического обслуживания работников;
- режим труда и отдыха, установленный законодательством;
- выдачу специальной одежды, обуви и других средств индивидуальной защиты, обезвреживающих средств работникам, занятым на производстве с вредными или опасными условиями труда, на "грязных" работах;
- эффективный контроль за уровнем воздействия вредных или опасных производственных факторов на здоровье работников;
- возмещение вреда, причиненного работникам увечьем, профессиональным заболеванием либо иным повреждением здоровья, связанным с исполнением им трудовых обязанностей;
- обучение, инструктаж и проверку знаний работниками норм, правил и инструкций по охране труда;
- информирование работников о состоянии условий и охраны труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья и полагающихся работникам средствах индивидуальной защиты, компенсациях и льготах;
- беспрепятственный допуск представителей органов государственного надзора, контроля и общественного контроля для проведения проверок состояния условий и охраны труда на предприятиях и соблюдения законодательства об охране труда, а также для расследования несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний;
- своевременную уплату штрафа, наложенного органами государственного надзора и контроля за нарушением законодательства об охране труда и нормативных актов по безопасности и гигиене труда;
- необходимые меры по обеспечению сохранения жизни и здоровья работников при возникновении аварийных ситуаций, в том числе надлежащие меры по оказанию первой помощи пострадавшим;
- предоставление органам надзора и контроля необходимой информации о состоянии условий и охраны труда на предприятии, выполнении их предписаний, а также о всех подлежащих регистрации несчастных случаях и повреждениях здоровья работников на производстве;
- обязательное страхование работников от временной нетрудоспособности вследствие заболевания, а также от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний [2].

Не допускается применение новых материалов, сырья, не прошедших специальную экспертизу их влияния на организм и здоровье человека. На предприятиях, деятельность которых связана с производством и применением вредных веществ, разрабатывается необходимая нормативно-техническая документация и проводятся организационно-технические, санитарно-гигиенические, лечебно-профилактические и другие мероприятия, предотвращающие воздействие вредных веществ на работников.

Работодатель обязан регулярно производить медицинские осмотры сотрудников, инструктаж по технике безопасности для поступающих на работу по использованию вредных материалов и технологий.

Эффективным инструментом анализа состояния охраны здоровья человека на предприятиях является периодическая аттестация рабочих мест на их соответствие правилам безопасности труда. Аттестация позволяет определить фактическое состояние условий труда на каждом рабочем месте, в том числе составить перечень вредных и опасных факторов производственной среды. Показателей тяжести и напряженности трудового процесса, установить соответствие конкретного рабочего места требованиям травмобезопасности. Результаты аттестации подтверждают обоснованность предоставления льгот работникам, занятым во вредных условиях труда. Аттестация рабочих мест – процесс, требующий определенных финансовых затрат, к тому же достаточно сложный и трудоемкий, справиться с которым могут только подготовленные специалисты при наличии в

организации соответствующей нормативной и лабораторной базы. Выполнение всех выше перечисленных условий труда дает максимальную возможность работать без аварий и катастроф.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лагунов, В.С. и др. Экологическая безопасность и охрана труда. – Воронеж, 1999. – С.20-21.
2. Лагунов, В.С. и др. Экологическая безопасность и охрана труда. – Воронеж, 1999. – С.30-31.

Гафиятова Т.П.,

Юнусова Э.И.,

Нижнекамский химико-технологический институт

(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

ВЛИЯНИЕ ОПАСНЫХ И ВРЕДНЫХ ФАКТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА НА ЧЕЛОВЕКА

В условиях производства на человека действуют опасные и вредные производственные факторы.

Опасным производственным фактором называют такой производственный фактор, воздействие которого на работающего в определенных условиях приводит к травме или к другому внезапному резкому ухудшению здоровья. К таким факторам относится электрический ток, раскаленные тела, падение деталей и предметов с высоты, работа приборов при высоком атмосферном давлении и т.п. Воздействие на человека *вредного производственного фактора* приводит к заболеванию или снижению трудоспособности. Возникающие вследствие этого заболевания называют профессиональными. Вредные производственные факторы - это неблагоприятные метеорологические условия (холод, и т.д.), запыленность, загазованность, шумы, вибрация, наличие электромагнитных полей, других излучений. В реальной действительности, как правило, эти две категории факторов соприкасаются. Например, раскаленный металл можно рассматривать как опасный фактор в том случае, если он пролился и обжег человека. Но длительное воздействие горячих паров металла приводит к необратимым изменениям в организме человека, что является вредным фактором.

Все опасные и вредные производственные факторы в соответствии со стандартом подразделяются на физические, химические, биологические и психофизиологические. К физическим относят электрический ток, кинетическую энергию движущихся машин и оборудования, повышенное давление паров или газов в сосудах, недопустимые уровни шума, вибрации, инфра- и ультразвука, недостаточная освещенность, электромагнитные поля, ионизирующие излучения и др. Химические факторы – это вредные для организма человека вещества в различных состояниях. Биологические факторы – это воздействие различных микроорганизмов, растений и животных. Психофизиологические факторы – это физические и эмоциональные перегрузки, умственное перенапряжение, монотонность труда.

Безопасность (охрана) труда – это такое состояние условий труда, при котором исключено воздействие на работающих опасных и вредных производственных факторов. Для ее обеспечения необходимы система законодательных актов, социально-экономических, организационных, технических, гигиенических и лечебно-профилактических мероприятий и средств. В охрану труда входят:

- производственная санитария – это система организационных мероприятий и технических средств, предотвращающих или уменьшающих воздействие на человека вредных производственных факторов;

- техника безопасности – система организационных мероприятий и технических средств, предотвращающих или уменьшающих воздействие на человека опасных производственных факторов;

- пожарная и взрывная безопасность – система организационных и технических средств, направленных на профилактику и ликвидацию пожаров и взрывов, ограничение их последствий;

- законодательство по охране труда [1].

Для определения безопасности состояния труда существуют нормативы предельно допустимой концентрации содержания вредных веществ (ПДК), и предельно допустимые уровни (ПДУ) воздействия различных опасных и вредных производственных факторов.

Проблемы безопасности труда относятся к экологии человека. Экология человека – это отрасль научного знания, изучающая закономерности взаимодействия человеческих общностей с окружающими их природными, социальными, производственными, эколого-гигиеническими факторами. Цель экологии человека – определить характер и направленность процессов, возникающих в результате воздействия окружающей среды на человека, оценить их последствия для

жизнедеятельности людей, способствовать обществу в деле оптимизации жизненной среды человека. «Жизнедеятельность населения (его быт, труд, отдых, поддержание высокого уровня здоровья, демографическое повеление, семейные отношения, осознание своей духовной и политической независимости, социальный комфорт) во многом обусловлены качеством жизни населения и его важнейшей составной частью – качеством окружающей человека среды» [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Экология и безопасность жизнедеятельности. М., 2000. – С.248-250.
2. Прохоров, Б.Б. Экология человека. – М., 2000. – С.293.

*Дмитриева О.С.,
Дмитриева К.В.,
Дмитриев А.В.,*

*Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

РАЗРАБОТКА ДИСПЕРГИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВ ДЛЯ ТЕПЛОМАССОБМЕННЫХ АППАРАТОВ

Среди основных проблем защиты окружающей природной среды охрана воздушного бассейна представляется наиболее актуальной, так как загрязненный воздух по сравнению с другими составляющими среды обладает наибольшей пространственной мобильностью, загрязняется наиболее быстро и не только непосредственно ухудшает экологическую обстановку, но и оказывает отрицательное влияние на состояние водного бассейна и почв [1, 2]. Прямой экономический ущерб только от роста количества заболеваний в результате вредных выбросов в атмосферу промышленными предприятиями в крупных промышленных городах России оценивается в десятки миллионов долларов [3], поэтому проблема очистки промышленных газовых выбросов от вредных примесей в связи с ухудшающейся экологической обстановкой давно стала проблемой общенационального характера и общемирового масштаба. Особое значение она приобрела в силу того, что природоохранным мероприятиям не уделялось и не уделяется должного внимания.

Возросшие в последнее время экологические требования к очистке больших объемов газовых выбросов выдвигают задачу создания аппаратов высокой интенсивности и эффективности [4]. Возможным способом решения проблемы может стать применение вихревых аппаратов, позволяющих обеспечить заданные требования очистки: высокая пропускная способность, малые габариты, низкое гидравлическое сопротивление и высокая эффективность.

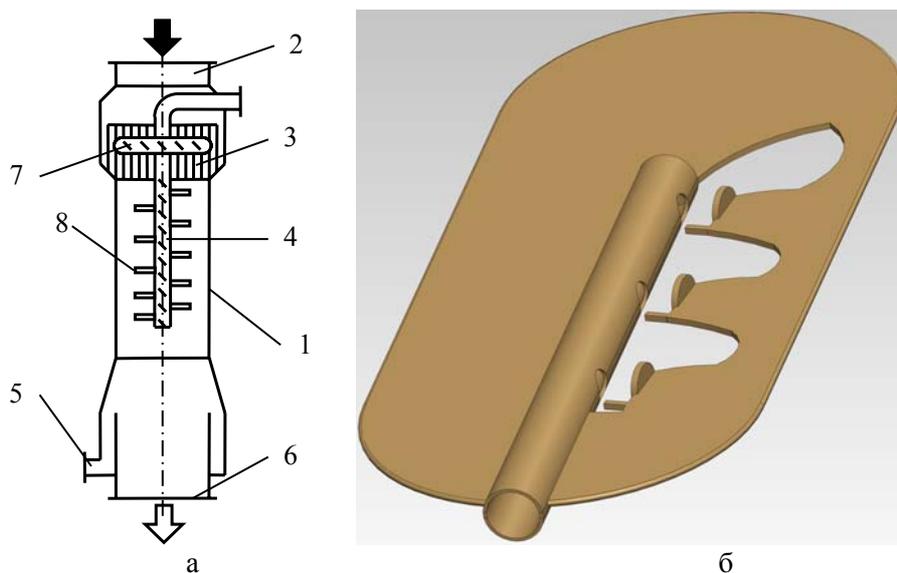


Рис. 1. а) Конструкция вихревого аппарата с диспергирующими устройствами [5]: 1 – корпус; 2 – штуцер для входа газа; 3 – завихритель; 4 – центральная труба; 5 – штуцер для выхода жидкости; 6 – штуцер для выхода газа; 7 – ороситель завихрителя; 8 – диспергирующие устройства; б) внешний вид диспергирующего устройства

При использовании полых вихревых аппаратов необходимо качественное распыливание жидкости в рабочую зону аппарата. Распространенное в настоящее время пневмогидравлическое

диспергирование жидкости высокоскоростным газом имеет ряд недостатков: существует достаточно большая нерабочая зона аппарата, в которой струя дробится на капли под действием газа, неравномерное распределение жидкости в рабочей зоне аппарата и др.

От характеристик факела распыла, таких как диаметр капель, распределение их по размерам, зависят энергетические потери и эффективность очистки газовых выбросов. Решение проблемы авторы видят в применении диспергирующего устройства [5], представленного на рис. 1.

Поток газа поступает в аппарат через штуцер 2. Затем, проходя через завихритель 3, газ начинает вращаться вокруг центральной оси. Поток жидкости поступает в аппарат через узел ввода жидкости 4. Далее попадает в патрубки, располагающиеся на расстоянии друг от друга по высоте трубы 4. При столкновении потока жидкости с дисками образуется пленка жидкости, которая распадается на капли. Образующиеся капли двигаются практически перпендикулярно потоку газа, благодаря чему, при необходимости, происходит их вторичное дробление. Диски крепятся к лопастям, расположенным под углом к плоскости, перпендикулярной оси трубы 4. Лопастями поддерживают крутку потока постоянной по всей высоте контактной зоны аппарата. Под действием центробежной силы жидкость осаждается на стенке аппарата и стекает по нему в виде пленки. Газ, проходя через слой капель, очищается от вредных примесей, после чего удаляется из аппарата через штуцер 6. Отработанная жидкость удаляется через штуцер 5.

Достоинством созданного разбрызгивающего устройства является минимальная затрата энергии на создание развитой поверхности контакта фаз по всему объему рабочей зоны аппарата. Кроме того, ударные пневмогидравлические форсунки, благодаря разнонаправленному распределению капель, увеличивают время контакта на 10-20%, что чрезвычайно важно при протекании медленных реакций в хемосорбционных процессах. В то же время экспериментальные исследования показали, что образующиеся капли имеют небольшой разброс размеров, которые могут достигать 2 мм. При определенных режимах образуются капли гораздо меньших размеров.

Таким образом, применение разработанных диспергирующих устройств на производствах в новых технологических операциях по очистке выбросов вредных веществ позволит следовать требованиям к качеству атмосферного воздуха.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Защита атмосферы от промышленных загрязнений : справочник: в 2-х ч. Ч.1. / под ред. С. Калверта и Г. М. Инглунда. – М. : Металлургия, 1988. – 760 с.
2. Бретшнайдер, Б. Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль / Б. Бретшнайдер, И. Курфюст. – Л. : Химия, 1989. – 288 с.
3. Сугак, Е. В. Моделирование и интенсификация процессов очистки промышленных газовых выбросов в турбулентных газодисперсных потоках. Дисс. докт. техн. наук. / Е. В. Сугак. – Красноярск : СибГТУ, 1999. – 320 с.
4. Беккер, В. Б. Очистка промышленных газов в абсорберах с вращающейся подвижной насадкой / В. Б. Беккер, И. Ф. Киссельман // Экология и промышленность России. – № 1. – 2010. – С. 18-21.
5. Пат. 102309 Российская Федерация, МПК В 05 В 1/26. Разбрызгивающее устройство для аппаратов с интенсивным взаимодействием фаз / Коньков О. А., Макушева О. С., Дмитриев А. В., Николаев А. Н.; заявитель и патентообладатель Казанский научный центр Российской академии наук. – № 2010106576/22; заявл. 24.02.2010; опубл. 27.02.2011, Бюл. № 6. – 2 с.

Еналеев Р.Ш.,

Теляков Э.Ш.,

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»;*

Закиров Г.М.,

ОАО «Нижнекамскнефтехим»;

Закиров М.А.,

*Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

ОПАСНОСТЬ ПОРАЖЕНИЯ ЧЕЛОВЕКА ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРЕВЕ

В настоящее время оценка опасности воздействия техногенных пожаров на человека проводится для открытых участков кожного покрова при постоянной плотности теплового потока излучения [1].

Однако в реальных условиях пожара нагрев открытой кожи может проходить при переменной плотности теплового потока излучения (динамический режим). Кроме того, в пакете одежды процесс передачи поглощенной энергии излучения от покровного слоя к кожному покрову биообъекта осуществляется различными механизмами теплообмена – теплопроводностью, конвекцией и теплотой фазового перехода и также происходит при динамическом режиме. Вклад излучения от тыльной поверхности пакета одежды к биообъекту пренебрежимо мал.

Для прогнозирования термических поражений при динамическом нагреве постоянная плотность теплового потока излучения в расчетных методиках может быть заменена средним значением, которое рассчитывается из закона сохранения поглощенной энергии. Правомочность такой замены требует научного обоснования. Объясняется это тем, что температурное поле в кожном покрове при динамическом нагреве может отличаться от статического нагрева излучением. Следовательно, время достижения критической температуры и порогового импульса облучения могут быть не адекватными значениям, рассчитанными по стандартным методикам.

По прогнозированию вероятностей термических поражений различных степеней тяжести как открытых, так и защищенных участков кожного покрова в динамических условиях нагрева в литературе имеются крайне ограниченные сведения.

Анализ проблемы мотивировал цель исследования – расчетно-экспериментальное обоснование индексов теплового поражения различных степеней тяжести при нестационарном нагреве.

Реализация поставленной цели осуществляется методами физического и математического моделирования процессов теплопередачи в полупрозрачных структурных слоях кожного покрова биообъекта при двух режимах динамического нагрева:

- с объемным источником нагрева излучением по закону Бугера для открытых участков кожи;
- граничных условиях II рода с переменной плотностью теплового потока на защищенных одеждой участках кожного покрова.

Математическая модель первого режима представляется в виде [2]

$$c_i \rho_i \frac{\partial T(x_i, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda_i(T) \frac{\partial T(x_i, \tau)}{\partial x_i} \right) + q k e^{-k x_i}, \quad (1)$$

где $i = 1$ – эпидермис, $i = 2$ – дерма, $i = 3$ – подкожная ткань:

$$\begin{array}{llllll} \lambda = \lambda_1, & c = c_1, & \rho = \rho_1, & k = k_1 & i = 1; \\ \lambda = \lambda_2, & c = c_2, & \rho = \rho_2, & k = k_2 & i = 2; \\ \lambda = \lambda_3, & c = c_3, & \rho = \rho_3, & k = k_3 & i = 3. \end{array} \quad (2)$$

Начальные и граничные условия записываются в виде:

$$\tau = 0, \quad T(x, 0) = T_0 = 32,5 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad (3)$$

$$x = 0, \quad \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0; \quad (4)$$

$$x = x_3, \quad \frac{\partial T(x_3, \tau)}{\partial x_3} = 0. \quad (5)$$

Здесь $\lambda_1, c_1, \rho_1; \lambda_2, c_2, \rho_2; \lambda_3, c_3, \rho_3$ – коэффициенты теплопроводности, теплоемкости и плотности структурных слоев кожи – эпидермиса, дермы и подкожной ткани соответственно; k – коэффициент ослабления излучения.

Для второго режима динамического нагрева структура модели сохраняется в виде (1) после исключения объемного источника. Граничное условие II рода записывается в виде:

$$x = 0, \quad q(\tau) = -\lambda_1 \frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x}. \quad (6)$$

Результаты вычислительного эксперимента по модели (1) – (5) для порогового импульса при различных временах экспозиции представлены на рис. 1.

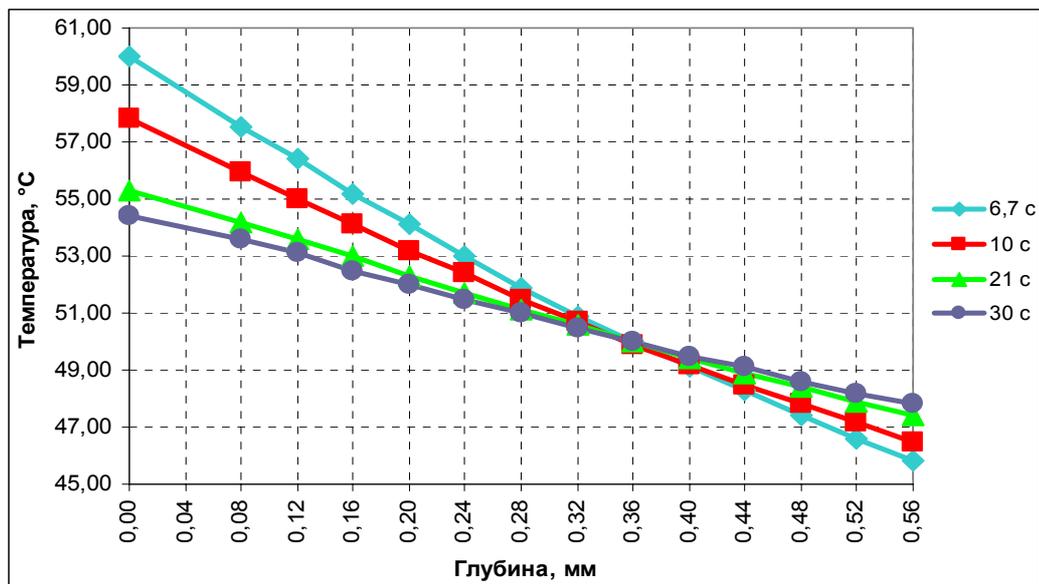


Рис. 1. Температурное поле в кожном покрове при воспроизведении ожогов II степени с вероятностью 0,5

Прежде всего, следует отметить, что критическая температура основного слоя кожи (0,08 мм от поверхности) и пороговый импульс зависят от времени экспозиции. Полученные результаты коррелируются с зарубежными данными по критериям критической температуре и порогового импульса при воспроизведении ожогов II степени с вероятностью 0,5.

Другим важным результатом моделирования является инвариантность критической температуры на глубине 0,36 мм от поверхности кожи ко времени экспозиции. Поэтому в данной работе инвариантный критерий критической температуры используется для обоснования индекса поражения в пробит-функциях при динамическом нагреве.

Сравнительная оценка опытных данных по воспроизведению ожогов II степени с вероятностью 0,5 при постоянной плотности теплового излучения [3] с динамическим нагревом открытых и защищенных одеждой участков кожного покрова проводится с применением индекса теплового поражения кожи. При этом постоянная плотность теплового потока заменяется усредненным значением или по теореме о среднем:

$$q_{cp} = \frac{1}{\tau_{экс}} \int_0^{\tau_{экс}} q(\tau) d\tau; \quad I_{cp} = q_{cp}^{4/3} \cdot \tau_{экс} \quad (7)$$

или интегрируя индекс поражения при переменной плотности теплового потока по уравнению:

$$I_{дин} = \int_0^{\tau_{экс}} q(\tau)^{4/3} d\tau \quad (8)$$

Наиболее простым способом имитации реальных динамических тепловых потоков является кусочно-линейная аппроксимация переменной плотности во времени [4], схематично показанная на рис. 2.

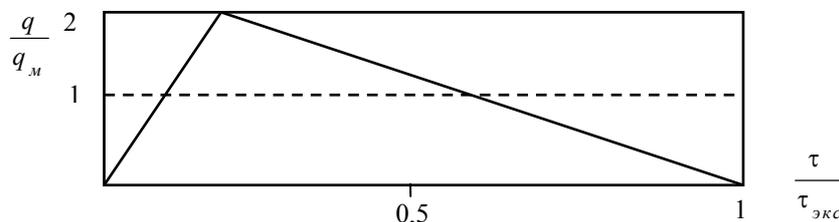


Рис. 2. Имитация переменной плотности теплового потока: q, q_m – текущая и максимальная плотность теплового потока соответственно; $\tau, \tau_{экс}$ – текущее и максимальное время экспозиции соответственно

Прежде всего, следует отметить, что критическая температура основного слоя кожи (0,08 мм от поверхности) и пороговый импульс зависят от времени экспозиции. Полученные результаты коррелируются с зарубежными данными по критериям критической температуре и порогового импульса при воспроизведении ожогов II степени с вероятностью 0,5. Назовем эту корреляцию локальной гармонизацией.

Другим важным результатом моделирования является инвариантность критической температуры на глубине 0,36 мм от поверхности кожи ко времени экспозиции. Поэтому в данной

работе инвариантный критерий критической температуры используется для обоснования индекса поражения в пробит-функциях при динамическом нагреве.

В литературе отсутствуют критерии критической температуры и порогового импульса для обоснования индексов поражения при динамическом режиме нагрева. Поэтому предлагается инвариантный ко времени нагрева критерий критической температуры (столбец 7 табл. 1 и табл. 2). Как видно из данных табл. 1, при статическом нагреве излучением температура основного слоя кожи, рассчитанная по авторской модели (1) – (5) и зарубежной кинетической модели, отличается не более, чем на 0,1°C (столбцы 5, 6; строки 1, 4, 8 табл. 1).

Количество облучения (столбцы 3 табл. 1 и табл. 2) для заданного времени экспозиции подбиралось таким образом, чтобы максимальная температура на глубине 0,36 мм составляла 50 °С. Для открытых участков кожи температура рассчитывалась по модели (1) –(5), защищенных одеждой – по той же модели без объемного источника излучения при граничных условиях II рода.

Таблица 1. Результаты модельных расчетов индексов облучения открытой кожи

№ п/п	$\frac{\tau_m}{\tau_{экс}}$	$\frac{q, \text{ кал}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$	$\tau_{экс}, \text{ с}$	Критическая температура			Индексы облучения	
				$t_{0,08}, \text{ }^\circ\text{C}$ [2]	$t_{0,08}, \text{ }^\circ\text{C}$ [3]	$t_{0,36}, \text{ }^\circ\text{C}$ [2]	$I_{ср}$	$I_{дин}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	0,379	4	58,9	58,9		200	200
2	1/6	0,3825	5	58,5		50	205	218
3	1/10	0,3825		58,5			205	218
4	1	0,227	10	55,9	55,8		201	201
5	1/6	0,2307		55,8		50	209	222
7	1/10	0,2334		55,7			213	226
8	1	0,164	15	55	54,9		196	196
9	1/6	0,1674		54,9		50	204	217
10	1/10	0,1695		54,9			209	221

Таблица 2. Результаты модельных расчетов индексов поражения под одеждой

№ п/п	$\frac{\tau_m}{\tau_{экс}}$	$\frac{q, \text{ кал}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}$	$\tau_{экс}, \text{ с}$	Критическая температура			Индексы облучения	
				$t_{0,08}, \text{ }^\circ\text{C}$ [2]	$t_{0,08}, \text{ }^\circ\text{C}$ [3]	$t_{0,36}, \text{ }^\circ\text{C}$ [2]	$I_{ср}$	$I_{дин}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1	0,346	4	59,1	58,9		177	177
2	1/6	0,349	5	58,8		50	182	192
3	1/10	0,3515		58,6			184	195
4	1	0,207	10	56,1	55,8		178	178
5	1/6	0,2103		56,0		50	185	196
7	1/10	0,2127		55,9			188	199
8	1	0,152	15	55,2	54,9		177	177
9	1/6	0,1547		55,1		50	184	196
10	1/10	0,1565		55,0			188	199

Как видно из данных табл. 1, для динамического нагрева значения средних индексов (строки 2, 3; 5, 7; 9, 10; столбец 8 табл. 1) отличаются во всем диапазоне изменения параметров нагрева от статического режима (строка 1, табл. 1) не более, чем на 7%. В то время как для динамического индекса поражения, эта разница доходит до 13 % (строки 2, 3; 5, 7; 9, 10; столбец 9 табл. 1). Следовательно, для открытых участков кожного покрова при динамическом нагреве может быть использован индекс облучения, рассчитанный по усредненному значению плотности теплового потока. При этом более жесткая оценка термического поражения по сравнению со статическим нагревом не превысит 7%.

Результаты модельных расчетов индексов поражения под одеждой (столбец 8 табл. 2) показывают, что как для статического, так и динамического режимов нагрева индекс поражения, рассчитанный по усредненной плотности теплового потока, отличаются между собой не более, чем на 5%. Однако разница с открытыми участками кожи (табл. 1) доходит до 12% за счет более интенсивного прогрева поверхностных слоев кожи при граничных условиях II рода по сравнению с объемным нагревом излучением. Динамический индекс так же, как и для облучения (табл. 1), превышает средний индекс.

Таким образом, для оценки теплового поражения как открытых, так и защищенных одеждой участков кожного покрова при динамическом режиме нагрева может быть использован средний индекс поражения. Полученные результаты исследований позволяют проводить оценку вероятностей термических поражений, не прибегая к испытаниям на биообъектах. Расчет индекса поражения может проводиться по динамике измерения поглощенной энергии имитатором кожного покрова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федеральный закон №123-РФ. «Технический регламент о требованиях пожарной опасности».
2. Еналеев, Р.Ш. Прогнозирование теплового поражения человека при высокоинтенсивном нагреве/ Р.Ш. Еналеев, Э.Ш. Теляков, Г.М. Закиров, В.А. Качалкин // В кн. Космический вызов XXI века, Т.4 «Химическая и радиационная физика» / Под ред. И.Г. Ассовского, А.А. Берлина, Г.Б. Манелиса, А.Г. Мержанова. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2011. – 632 с.
3. Lees' Loos Prevention in the Process Industries. Hazard Identification, Assessment and Control / by ed. S. Mannan. – N.Y.: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. – Vol. 1. – 1556.
4. Зенин, А.А. Световые калориметры/ А.А. Зенин // Химическая физика, – 2008. –Т. 27. – №1.– С. 88 – 93

*Жексенбаева З.Т.,
Омарова Н.О.,*

*АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,
Казахстанско-Британский технический университет*

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В настоящее время проблема воздушного бассейна от вредных выбросов промышленных предприятий, в особенности нефтеперерабатывающих производств, является актуальной проблемой Республики Казахстан. Основными загрязнителями воздушной атмосферы являются вредные выбросы промышленных, особенно нефтехимических предприятий.

К токсичным выбросам промышленных предприятий (нефтегазового, лакокрасочного, мебельного, кабельного, фармацевтического, полиграфического и др.) относятся - попутные нефтяные газы и природные газы, толуол, ксилол, стирол, фенол, трикрезол, уайт-спирит, СО и др.

Среди известных способов (адсорбция, абсорбция, термическое, каталитическое) обезвреживания вредных газовых выбросов промышленности является глубокое термокatalитическое окисление вредных примесей, протекающее при низких температурах, что дает возможность снизить расход топлива - энергетических ресурсов и применить менее термостойкие материалы при изготовлении аппаратуры.

Анализ литературы [1-4] наиболее экономически выгодным способом очистки газов с вредными выбросами сложного состава является глубокое каталитическое окисление, в основе которого лежат реакции превращения на катализаторах органических вредных веществ в безвредные до CO_2 H_2O .

Каталитическая глубокая очистка газовых выбросов промышленности от вредных живому организму и флоре веществ, ввиду их высокой эффективности, широко применяются в России и странах дальнего зарубежья. В Казахстане на сегодняшний день этот способ практически не используется.

Катализаторы на основе платиновых металлов обладают высокой активностью при низких температурах, долговечностью, термостойкостью и способностью работать устойчиво при высоких объемных скоростях.

Высокая стоимость и дефицита металлов платиновой группы приводит к необходимости разработки новых подходов к созданию высоко эффективных полиоксидных катализаторов, не содержащих благородных металлов или с низким их содержанием в катализаторах, обладающих высокой термостабильностью и ядоустойчивостью, выдерживающих длительные сроки эксплуатации.

В связи с этим, целью данной работы является разработка высокоэффективных полиоксидных катализаторов, не содержащих благородных металлов или с низким их содержанием и технологии глубокого окисления токсичных органических газообразных выбросов промышленности. В качестве модельного вещества выбран толуол как основные составляющие выбросов нефтегазовой, мебельной, кабельной, обувной др. производств.

Катализаторы готовились методом капиллярной пропитки смешанных водных растворов азотнокислых солей металлов на оксид алюминия по его влагоемкости с последующей сушкой при

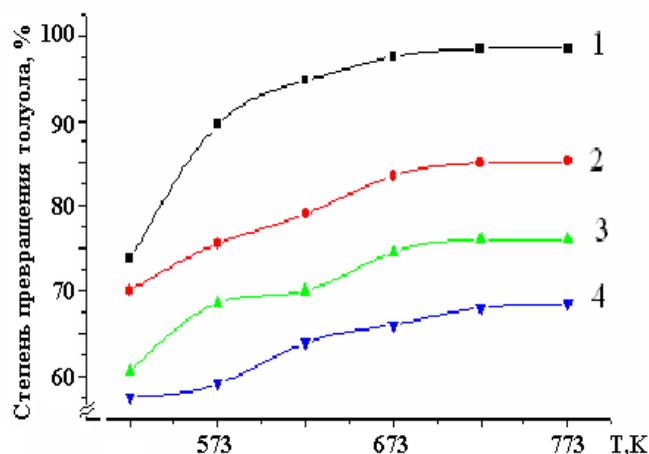
453-473К (4-5 ч) и прокаливанием при 873К (1,5ч) в атмосфере воздуха [5]. В качестве носителя использовали гранулированный $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S=100\text{ м}^2/\text{г}$) (ИК СО РАН), модифицированный 2%Ce, в результате чего образуется поверхностный перовскит CeAlO_3 , устойчивый до 1373К.

Содержание толуола до и после катализатора определяли на хроматографе Кристалл 2000М с пламенно-ионизационном детектором с капиллярной колонкой длиной 50 м.

Каталитическая активность катализаторов определялась в проточной установке в реакции глубокого окисления толуола в воздухе при различных температурах (523-773К), объемной скорости ($5\text{-}15 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$) и концентрации толуола ($320\text{ мг}/\text{м}^3$) в исходной смеси воздуха.

Исследовано влияние температуры реакции глубокого окисления толуола до CO_2 и H_2O на синтезированных никель-медь-хромсодержащих катализаторах. Активность катализатора определяли в реакции окисления толуола, часто присутствующее вещество в промышленных газовых выбросах. Испытание катализаторов проводили при объемной скорости $W=5 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$, в интервале температур 523 – 723К и концентрация толуола $320 \text{ мг}/\text{м}^3$.

По мере повышения температуры от 523 до 723К (рисунок) степень превращения толуола возрастает на всех катализаторах. Степень превращения толуола при температуре 673-723К на оптимальном катализаторе Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ возрастает от 74 до 98,8%. Дальнейшее повышение температуры не влияло на степень превращения толуола.



1-Ni-Cu-Cr/ 2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2-Ni-Cu/ 2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3-Ni-Cr/ 2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4-Cu-Cr/ 2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; $W=5 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$; $C_{\text{толуола}}=320\text{ мг}/\text{м}^3$

Рис. Зависимость степени окисления толуола от температуры на катализаторах

Установлено, что полиоксидный Ni-Cu-Cr катализатор, нанесенный на 2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции окисления толуола при объемной скорости $5 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ и содержания толуола в исходной смеси воздуха равной $320 \text{ мг}/\text{м}^3$ обеспечивает 98,8% превращения толуола до CO_2 при оптимальной температуре 723К.

Варьирование температуры, объемной скорости и концентрации толуола в исходной смеси с воздухом позволили определить наиболее подходящий состав полиоксидного катализатора глубокого окисления модельного толуола. На разработанном высокоэффективном полиоксидном Ni-Cu-Cr катализаторе нанесенный на 2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции окисления толуола при объемной скорости $5 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$, температуре 723-773К и содержания толуола в исходной смеси воздуха равной $100\text{-}570 \text{ мг}/\text{м}^3$ обеспечивает 98,8% превращения толуола до CO_2 [6,7].

Таким образом, разработан полиоксидный Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор с заданными свойствами на носителях для глубокого окисления (до CO_2 и H_2O) углеводородов - толуола, ксилола, стирола, этилацетата, бутилацетата, изобутанола, формальдегида, ацетона, этанола и др. которые оказывают сильное токсическое воздействие на живой организм и флору. Разработанный катализатор также могут быть использованы в обезвреживании вредных выбросов других промышленных предприятий (кабельной, мебельной, лакокрасочной, полиграфической, медпрепаратов и мн.др. производств), где присутствуют вредные органические примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1 Кисаров В.М. Современное состояние техники рекуперации летучих органических растворителей. Промышленная и санитарная очистка газов. Сер.хим.14: ЦИНТИхимнефтемаш: ОИ.М., 1976. 48 с.

- 2 Разработка и внедрение термокаталитического реактора для очистки газовых выбросов производства облицовочных материалов. Отчет НИИОГАЗ, Дзержинский филиал, рук. темы В.Ф. Прыгунов-3252-85-127; №ГР 01.85.0030577. Дзержинск, 1986. 87 с.
- 3 Попов Н.И., Мордкович Е.М., Качелина Т.А., Жданов В.А. Способы обезвреживания газовых выбросов от производств пластических масс. Пластические массы. 1986. №3. С.45-47.
- 4 Беляков Б.П., Исаков И.Г., Шейко В.А. Термические методы обезвреживания промышленных газообразных выбросов. Промышленная и санитарная очистка газов. Сер.хим.14: ЦИНТИхимнефтемаш: ОИ. М., 1983. 21 с.
- 5 Попова Н.М., Досумов К., Сасс А.С. Известия НАН РК, Сер. хим. 2003. №5. с. 50-59.
- 6 Попова Н.М., Досумов К., Жексенбаева З.Т., Комашко Л.В., Григорьева В.П., Сасс А.С. Кинетика и катализ. 2006. №5. С.1-10.
- 7 Досумов К., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т. Известия НАН РК. Сер. хим. 2006. №3. С.6-10.

**Жубатов Ж.К.,
Товасаров А.Д.,
Бисариева Ш.С.,
Кабулова Г.К.,**

*РГП «Научно-исследовательский центр «Гарыш-Экология»
Национального космического агентства Республики Казахстан»*

ДЕТОКСИКАЦИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ КОМПОНЕНТАМИ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) известный под названием гептил является эффективным топливом, широко применяемым в ракетно-космической деятельности. Попадая в почву, НДМГ угнетает рост растений, уничтожает микроорганизмы и делает почву непригодной для использования в сельскохозяйственной деятельности [1, 2].

Поиск эффективных путей деструкции НДМГ в почвах к настоящему времени продолжает быть актуальным, поскольку предложенные технологии немногочисленны и имеют определенные серьезные недостатки. Перспективными направлениями для отработки новых технологий являются методы, основанные, как на окислении НДМГ с образованием простейших и малотоксичных продуктов разложения, так и методы, подразумевающие связывание НДМГ в прочные и малотоксичные производные.

Для детоксикации почв, загрязненных НДМГ используют водный раствор перманганата калия. Однако после детоксикации почвогрунта в районе аварийного падения ракето-носителя (РН) «Протон-М», запущенной с космодрома «Байконур» 6 сентября 2007 г. выявлено, что химическое окисление НДМГ перманганатом калия приводит к вторичному загрязнению почвы. Проведенная четырехкратная детоксикация почвы перманганатом калия на местах аварийного падения РН «Протон-М» не дала положительного результата. После проведения четвертого этапа детоксикации почвы НДМГ не был обнаружен, но выявлены продукты трансформации (нитрозодиметиламин (НДМА), тетраметилтетразен (ТМТ), триазолы).

В настоящее время в Казахстане проводятся работы, нацеленные на разработку и усовершенствование методов и технологий нейтрализации почв от НДМГ. Предложенные методы позволяют снизить вредное воздействие НДМГ на окружающую среду.

Для почв Центрального Казахстана, загрязненных НДМГ, предпочтительно применение каталитических и микробиологических методов детоксикации [3,4].

Исходя из этого, для детоксикации почвы в местах проливов НДМГ в районах падений отделяющихся частей ракет-носителей (ОЧ РН) Республики Казахстан, отвечающих современным требованиям в экологическом, технологическом и экономическом аспектах разработан метод с использованием:

1) комбинированного раствора катализатора и окислителя, для каталитической очистки загрязненных НДМГ почв. В качестве основы для синтеза катализатора выбраны комплексоны железа и меди с трилоном Б;

2) биологический метод деструкции НДМГ, основанный на использовании аборигенных форм микрофлоры, выявленных в образцах почв мест падения ОЧ РН: *Bacillus sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Micrococcus sp.* и *Acinetobacter sp.*

Испытания обоих методов проводились на песчаной и серо-бурой пустынных почвах при двух исходных концентрациях НДМГ: 0,17-0,18 г/кг (1750-1800 ПДК) и 1,1-1,4 г/кг (11000-14500 ПДК).

Проведенный анализ по каталитической детоксикации загрязненных НДМГ почв показывает,

что во всех обработанных каталитическим методом площадках наблюдается меньшее содержание как самого НДМГ, так и его производных. Исключение составляют данные по формальдегиду, обработка катализатором приводила к более высокому его содержанию по сравнению с контролем. Повидимому, это связано с действием комплексного катализатора на НДМГ и на продукты его трансформации: под действием катализатора происходит окисление органических продуктов с выделением формальдегида.

С целью доочистки остаточных количеств НДМГ и его продуктов трансформации, на десятые сутки после каталитической детоксикации проведена микробиологическая обработка экспериментальных почв. Натурному испытанию подверглись культуры микроорганизмов *Bacillus sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Micrococcus sp.* и *Acinetobacter sp.*, выявленных в образцах почв с мест падения ОЧ РН.

Количественный химический анализ после обработки катализатором и биопрепаратом загрязненных гептилом почв на 40 сутки показывает, что во всех случаях на экспериментальных площадках наблюдается меньшее содержание ПДК НДМГ и ТМТ, а также меньшее содержание НДМА, диметилформамида (ДМФА), метилтриазола (МТ), диметилтриазола, диметилгидразон формальдегида и формальдегида в 30 раз по сравнению с контрольными площадками.

Применение комбинированного метода для детоксикации гептила приводит к ускорению трансформации НДМГ в менее токсичные и опасные химические соединения.

Таким образом, использование комбинированного метода детоксикации почв показали его перспективность по сравнению с ранее разработанными и используемыми в настоящее время методами обезвреживания почв, загрязненных НДМГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жубатов Ж.К., Наурызбаев М.К., Товасаров А.Д., Алексеева Д.С., Бисариева Ш.С. Анализ методики технологий детоксикации почв, загрязненных компонентами ракетного топлива // Вестник КазНТУ им. К.И.Сатпаева. 2010. – №1 (77). – С. 186–192.
2. Товасаров А.Д. Методы детоксикации почв, загрязненных компонентами ракетного топлива и продуктами их трансформации // Сб. статей Межд. науч. конф. «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане», 10 декабря 2009 года, г.Алматы. – Алматы, 2009. – С.290–294.
3. Товасаров А.Д. Экологически безопасные методы и технологии обезвреживания почв, загрязненных компонентами ракетного топлива // Материалы Межд. конф. «Космос на благо человечества – взгляд в будущее», 6–7 января 2011 года, г. Астана – Алматы, 2010. – 200 с.
4. Жубатов Ж.К., Товасаров А.Д., Бисариева Ш.С., Толегенова Н.А., Сембаев Е.Т. Эффективные экологически безопасные методы детоксикации почв, загрязненных несимметричным диметилгидразином и продуктами его трансформации // Материалы Межд. научно-практ. конф. «Обеспечение экологической безопасности ракетно-космической деятельности», 18 мая 2011 года, г. Москва. – М.: Географический ф-т МГУ, 2011. – С.110–115.

*Зайнуллина Л.Р.,
Таймасов И.Р.,
Григорьев Е.И.,
Шишкина Н.Н.,
Петухов А.А.,*

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЗОНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНОГО СТОКА УЗЛА ОТМЫВКИ КАТАЛИЗАТА ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА В СТИРОЛ

Одной из важных характеристик химзагрязненных вод производства стирола и оксида пропилена гидропероксидным методом является их органолептическая характеристика, обусловленная присутствием ацетофенона, порог запаха которого практически в 3000 раз ниже величины ПДК.

В лабораторных условиях проведено сравнительное изучение эффективности очистки стока методом озонирования. Все исследования проведены на примере очистки модельного стока, содержащего в своем составе, такие компоненты как этилбензол, бензальдегид, стирол, метилфенилкарбинол, ацетофенон, простые и сложные эфиры метилфенилкарбинола, олигомеры стирола и другие тяжелые продукты.

На первом этапе исследований проведены работы по очистке стока от ацетофенона, стирола, этилбензола и МФК с регистрацией процесса окисления по показателю рН и снижения уровня показателя химического потребления кислорода (ХПК). При этом начальные значения показателей ХПК и рН модельной смеси соответствовали величинам 46000 мг О₂/дм³ и 12,8.

На втором этапе исследований проведено изучение влияния температуры на процесс озонирования. Исследования проводили при температурах 20-80°С в барботажном реакторе окисления, оборудованном термометром, барботером, пробоотборником и пеногасителем при длительности опыта до 6 час. По окончании каждого опыта определяли рН и ХПК реакционной смеси. Титриметрическим методом определяли также содержание бензойной кислоты, бензоата натрия, карбоната, бикарбоната и гидроксида натрия. Состав растворенных органических продуктов определяли методами хроматографии и ЯМР-спектроскопии.

В результате проведенного эксперимента установлено, что рН водного раствора изменяется с 12,8 до 6-4. Показано, что наибольшая скорость окисления наблюдается в щелочной среде. На примере АЦФ показано его полное превращение наблюдается при температуре 80°С

Установлено, что в процессе озонирования модельного потока, происходит изменение состава натрий содержащих соединений. Полностью исчезают NaOH и NaHCO₃, а также практически полностью - карбоксилаты натрия.

Ивахнюк С.Г.,

*Экспертно-криминалистический центр Главного управления
Министерства Внутренних Дел Российской Федерации
по г. Санкт-Петербургу и Ленинградской области*

ЭКОКРИМИНАЛИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ИСТОЧНИКОВ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Нефтяные загрязнения наносят окружающей среде и человеку значительный ущерб [1,2]. Для компенсации этого ущерба должны достоверно устанавливаться конкретные виновники нефтяных загрязнений. Однако, это не всегда возможно сделать даже тогда, когда имеется всего два потенциальных источника загрязнения (например, два нефтяных танкера в порту). Более того, иногда в случае очевидного источника нефтяного загрязнения трудно доказать его причастность, особенно если пробы отобраны с большим запозданием и уже успели пройти процессы трансформации некоторых классов нефтяных углеводородов [3,4].

Тем более это проблематично, когда таких потенциальных источников – десятки и даже сотни, как, например, в Ханты-Мансийском автономном округе (ХМАО), где около 500 нефтяных скважин и около 50 различных их собственников. Большие масштабы нефтедобычи в этом регионе часто приводят к загрязнению окружающей природной среды, связанному с различными авариями на нефтяных скважинах и нефтепроводах. При этом, истинного виновника таких загрязнений установить не представляется возможным ввиду высокой идентичности химического и фракционного состава нефтей всех месторождений ХМАО. Именно близость химического и фракционного состава, а также физико-химических свойств нефтепродуктов обусловила возможность установления значимых различий между ними для обоснованного выбора надежных способов идентификации [5,6].

При выполнении данной работы учитывалось, что при попадании в окружающую среду (на почву, в воду) нефть подвергается воздействию различных физико-химических процессов, приводящих к изменению ее состава – временной и биологической деградации [7,8]. Интенсивность протекания этих процессов – окисления, испарения, деструкции нефтяных углеводородов, в результате которых заметно меняется химический состав нефти, существенно зависит от температуры. Для моделирования этих процессов использовались две методики - методика искусственного старения образцов нефти под влиянием УФ-облучения, а также деструкции нефти под действием гамма-облучения изотопа Со⁶⁰.

В результате проведенных исследований установлено, что для достоверной идентификации источника нефтяного загрязнения возможно использование различных характеристических параметров нефтей, являющихся одними из наиболее важных исходных данных при разработке и формировании группы критериев выбора. Эти характеристические параметры таковы:

1) количество, форма, положение (волновые числа, времена удерживания) линий поглощения ИК-спектров в области «отпечатков пальцев» или пиков хроматограмм нормальных алканов (предельных линейных углеводородов: C₁₅ – C₂₅), а также пристана и фитана;

- 2) спектральные коэффициенты (соотношения относительных интенсивностей для максимумов линий поглощения ИК-спектров в области «отпечатков пальцев»);
- 3) соотношения площадей пиков хроматограмм для нормальных алканов, пристана и фитана;
- 4) относительные содержания нормальных алканов, пристана и фитана;
- 5) соотношение ИК-спектров в интервале волновых чисел $650 - 950 \text{ см}^{-1}$, метод «отпечатков пальцев»;
- б) соотношение хроматограмм, полученных с помощью метода хромато-масс-спектрометрии.

Следует отметить, что, в качестве параметров идентификации нефтяных загрязнений с успехом могут использоваться удельные активности (Бк/кг) естественных радионуклидов уранового и ториевого ряда и их относительные соотношения, определяемые с помощью метода гамма-спектрометрии. При этом, в качестве радиохимических отличий при идентификации может использоваться наличие или отсутствие конкретных радионуклидов или целой группы, величины удельной активности различных радионуклидов и их относительные соотношения.

В качестве параметров для идентификации могут, также, применяться содержания металлических примесей в нефтях разных месторождений (в первую очередь ванадий, никель и хром), определяемые с помощью инструментальных методов элементного анализа (атомно-абсорбционный спектральный анализ с пламенной и электротермической атомизацией, индуктивно-связанная плазма с масс-спектрометрической регистрацией, рентгенофлуоресцентный спектральный анализ и др.).

При этом, в качестве характеристических параметров могут использоваться (по отдельности или в совокупности) следующие величины:

- 1) абсолютные содержания металлических примесей и их сумма;
- 2) относительные содержания металлических примесей, нормированные на концентрацию одного из металлов или их сумму;
- 3) парные отношения концентраций металлов-индикаторов и их различные функциональные зависимости (суммы, отношения и др., в том числе представленные в виде векторов в многомерном пространстве);
- 4) относительные соотношения парных отношений концентраций металлов-индикаторов (оцениваются абсолютные значения отношений, порядок по возрастанию/убыванию, размах значений).

Экспериментально установлено, что относительные содержания или парные отношения металлов-индикаторов являются наиболее независимыми параметрами для целей идентификации источника загрязнения при временной трансформации нефтей.

Для повышения достоверности результата идентификации, полученного с использованием информации о содержании металлов-индикаторов, возможно применение различных методов статистического анализа (дискриминационного, корреляционного, многофакторного, поливариантного, а также метод кумулятивных карт и т.д.) и других методов, например, таких как метод распознавания образов, метод *K*-ближайших соседей.

Следующим информативным параметром, который может применяться для целей идентификации, является содержание серы в нефти, в пересчете на элементную, определяемую с помощью рентгенофлуоресцентного спектрального анализа. При этом, в качестве характеристических параметров идентификации могут использоваться как абсолютное, так и относительное (нормированное на величину концентрации одного или суммы металлов-индикаторов) содержание серы.

Таким образом, установлено, что для идентификации источников нефтяных загрязнений пригоден целый ряд (не менее десяти) различных характеристических свойств нефтей: вещественный состав по строению органических молекул определяемый структурно-групповым анализом; компонентный состав по нормальным алканам; компонентный состав по изопреноидным алканам; компонентный состав по ароматическим и серосодержащим нефтяным углеводородным соединениям; природная радиоактивность нефти из-за содержания естественных радионуклидов; содержание металлических примесей, содержание серы в пересчете на элементную и пр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глебовская Е.Н. Применение ИК-спектроскопии в нефтяной геохимии. Л., 1971. - 140 с.
2. Гумеров Р.С., Абзалов Р.З., Мамлеев Р.А. Борьба с нефтяными загрязнениями окружающей среды. Обзорная информация/Нефтяная промышленность. Борьба с коррозией и защита окружающей среды. - М.: ВНИИОЭНГ, 1987, вып.6. - 55 с.
3. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989. - 368 с.

4. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. М.: Недра, 1987. - 237 с.
5. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М.: Высшая школа, 1994. - 400 с.
6. Унифицированные методы исследования качества вод. М., СЭВ, ч.1. 1987, с.359-388.
7. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: Протектор, 1995. - 624 с.
8. Химия окружающей среды. - Пер. с англ./Под ред. А.П.Цыганко-ва. - М.: Химия, 1982.- 682 с.

Калашикова Л.И.,

Теодорович А.В.,

*Институт нефти, газа, энергетики и безопасности
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный
технологический университет»*

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

По уровню и масштабам загрязнения окружающей среды нефтедобыча, ее переработка и транспортировка являются наиболее опасными отраслями, что обусловлено высокой токсичностью углеводородов, их миграционной способностью, а также превышением пороговых техногенных нагрузок на экосистемы.

Попадая в почву, нефть оказывает как прямое, так и опосредованное влияние на биологическую активность почв., что приводит к глубокому изменению практически всех её основных характеристик – морфологических, физических, химических и биологических свойств, и, как следствие, к потере плодородия.

Как известно, в зависимости от концентрации нефтепродуктов в почве выделяют четыре качественно отличных уровня загрязнения почвы, отличающиеся своими характеристиками микробиоценоза (таблица 1).

Таблица 1

Влияние концентрации нефтепродуктов в почве на реакции микробного сообщества [1]

№ зоны	Содержание нефтепродукта		Уровень загрязнения	Обозначение зоны	Характеристика микробиоценоза
	мл/кг	%			
1	0,0 – 0,7	менее 0,6	очень низкий	Зона гомеостаза	Все микробиологические показатели стабильны и практически неотличимы от контроля
2	0,7 – 50	0,06 – 4,3	низкий	Зона стресса	Изменяется соотношение между отдельными группами аборигенных мик- роорганизмов по степени доминируя
3	50 – 300	4,3-25,5	средний	Зона резистентности	Резкое снижение видового разнообразия и смена состава сообщества
4	Более 300	Более 25,5	высокое	Зона репрессии	Полное подавление роста и развития микроорганизмов в почве

Как видно из представленной таблицы, общая особенность всех нефтезагрязненных почв - изменение численности и ограничение видового разнообразия педобионтов (почвенной мезо- и микрофауны и микрофлоры). Типы ответных реакций разных групп педобионтов на загрязнение неоднозначны. При этом может происходить:

- **массовая гибель почвенной мезофауны.** Через три дня после аварии большинство видов почвенных животных полностью исчезает или составляет не более 1% контроля. Наиболее токсичными для них оказываются легкие фракции нефти;

- **изменение микробиологических свойств почв.** Нефтяное загрязнение приводит к глубокому изменению всех звеньев естественных биоценозов: количество одних микроорганизмов возрастает,

других снижается, третьих остается практически постоянным. Комплекс почвенных микроорганизмов после кратковременного ингибирования отвечает на нефтяное загрязнение повышением валовой численности и усилением активности. Прежде всего это относится к углеводородоокисляющим бактериям, количество которых резко возрастает относительно незагрязненных почв. Развиваются “специализированные” группы, участвующие на разных этапах в утилизации углеводов.

В процессе разложения нефти в почвах общее количество микроорганизмов приближается к фоновым значениям, но численность нефтеокисляющих бактерий еще долгое время превышает те же группы в незагрязненных почвах [2];

- **подавление фотосинтезирующей активности растительных организмов.** Прежде всего это сказывается на развитии почвенных водорослей: от их частичного угнетения и замены одних групп другими до выпадения отдельных групп или полной гибели всей альгофлоры. Особенно значительно ингибирует развитие водорослей сырая нефть и минеральные воды;

- **изменение фотосинтезирующих функций высших растений,** в частности злаков. Как показал эксперимент [3]; , при высоких дозах загрязнения почвы - более 20 л/м² растения и через год не могут нормально развиваться на загрязненных почвах;

- **снижение активности большинства почвенных ферментов.** При любом уровне загрязнения ингибируются гидролазы, протеазы, нитратредуктазы, дегидрогеназы почв, несколько повышается уреазная и каталазная активности почв;

- **изменение физико-химических свойств почв.** Нефтяное загрязнение ведет к склеиванию структурных образований и, как следствие, нарушению аэрации, что, в свою очередь, вызывает торможение развития растений и даже их гибель. В верхней части профиля образуется плотный битуминизированный слой. Нефтезагрязненные почвы теряют способность впитывать и удерживать влагу, для них характерны более низкая гигроскопическая влажность, водопроницаемость, влагоемкость и влагоместимость по сравнению с фоновыми аналогами; также увеличивается дисперсность почв, уменьшается структурность и степень агрегатности, снижается коэффициент фильтрации воды.

Обволакивая почвенные частицы, нефть создает хроматографический эффект, приводящий к ее дифференциации: в гумусо-аккумулятивных горизонтах сорбируются высокомолекулярные компоненты, содержащие смолисто-асфальтеновые и циклические соединения, а легкие углеводороды проникают в нижние минеральные горизонты, где они могут сохраняться в анаэробной обстановке длительное время;

- **дыхание почв** также чутко реагирует на нефтяное загрязнение. В первый период, когда микрофлора подавлена большим количеством углеводов, интенсивность дыхания снижается, с увеличением численности микроорганизмов интенсивность дыхания возрастает [3].

Как показывает практика, биохимическое разложение основной массы разлитой нефти в естественных условиях протекает очень медленно, так как в почвах не существует каких-либо определенных видов микроорганизмов, способных разрушить все компоненты нефти. Бактериальное воздействие на них отличается высокой селективностью, и полное разложение нефти требует воздействия разных видов микроорганизмов. Легче всего протекает микробиологическое разложение парафинов. Более стойкие - циклопарафины и ароматические углеводороды.

Для ускорения процесса очистки загрязнённых поверхностей почв используются различные методы биотехнологии, которые подразделяются на техническую и биологическую рекультивации. Техническая рекультивация применяется немедленно после аварийного разлива нефти (нефтепродуктов) для максимального снижения риска распространения загрязнения за пределы первичного очага. Биологический способ очистки, а именно метод биоремедиации, наиболее перспективен при концентрации загрязняющего вещества <20%.

Способность утилизировать трудноразлагаемые вещества антропогенного происхождения обеспечивается наличием у микроорганизмов специфических ферментативных систем, осуществляющих катаболизм таких соединений.

Технологии биоремедиации разделяются на различные типы в зависимости от того:

- проводятся ли они непосредственно на месте загрязнения или вне его;
- вносятся или нет в загрязнённую среду микроорганизмы.

Биоремедиация ex situ – проводится вне места загрязнения путем вывоза загрязненных почв. Методы биоремедиации с вывозом нефтезагрязнённых почв имеют ряд существенных преимуществ, таких как, повышенный контроль за рекультивируемой почвой и оптимизация процесса. Существенными недостатками данного метода являются высокие затраты и вывод из хозяйственного оборота значительных площадей, так как загрязнённая почва извлекается, подвергается биоремедиации в специальных устройствах и затем возвращается в место загрязнения.

Биоремедиация *in situ* – проводится непосредственно в месте загрязнения и необходимость в транспортировке загрязнённой почвы отсутствует. Такой способ основан на стимулировании роста природных (аборигенных) микроорганизмов, естественно содержащихся в месте загрязнения. Биоремедиация *in situ* складывается из комбинации двух основных подходов: биостимуляции *in vitro* и биодополнения (биоаугментации или биоулучшения).

Биостимуляция *in vitro* позволяет ускорить в свежее загрязнённой почве естественный процесс накопления микробных деструкторов путем дополнительного внесения микроорганизмов. Вносимые клетки оказываются лучше приспособленными к условиям конкретного местообитания и особенностям разлагаемого углеводородного субстрата. В этом случае из почвы извлекают образцы естественной микробиоты, которые затем для повышения их ремедиационных характеристик культивируются в ферментерах при добавлении необходимых ростовых факторов и соединений, индуцирующих биодegradацию целевого загрязнителя. Затем такая микробиота вносится в место загрязнения.

Биодополнение (*bioaugmentation* – биоаугментация или биоулучшение) представляет собой процесс, при котором в загрязненную почву вносятся специализированные микроорганизмы, чужеродные для данного места обитания, которые были заранее выделены из природных источников или специально генетически модифицированы. Таким методом биодegradация углеводородов в естественной среде может осуществляться за счёт стимуляции естественной нефтеокисляющей микрофлоры путём создания оптимальных условий для её развития (внесение азотно-фосфорных удобрений, аэрация и др.) или введения в загрязнённую экосистему углеводородокисляющих микроорганизмов (интродукция активных штаммов) наряду с добавками солей азота, фосфора, извести и т.д. В настоящее время предлагается для использования достаточно большое количество биопрепаратов российского и зарубежного производства, показавших на практике свою высокую эффективность и перспективность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Звягинцева Д.Г. Микроорганизмы и охрана почв. М.; 1997. С.129-149.
2. Ильин Н.П., Калачникова И.Г. Наблюдение за самоочищением почв от нефти в средней и южной тайге. М.; 1982. С. 245-258.
3. Свистова И.Д., Щербаков А.П., Корецкая И.И., Талалайко Н.Н. Накопление токсичных видов микроскопических грибов в городских почвах / Гигиена и санитария. 2003. № 5. С. 22 - 25.

**Кантор Е. А.,
Асфандиярова Л.Р.,
Рашидова А. Р.,
Зарипова В.В.,**

*ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
филиал в г. Стерлитамаке*

АНАЛИЗ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ В ВОДОИСТОЧНИКЕ (на примере р.Белая в районе г.Стерлитамака)

Показана возможность применения математического метода анализа временных рядов для оценки влияния очистных сооружений на состояние водного объекта, определяющих содержание показателей качества воды в водоисточнике до и после сброса очищенных сточных вод.

Установлен вклад детерминированной составляющей и случайной компоненты, выявлены сезонные эффекты.

Определение экологического состояния водоисточников является одной из задач охраны окружающей среды. Основную техногенную нагрузку на состояние поверхностных вод города Стерлитамак оказывают промышленные предприятия [1]. Наиболее напряженная ситуация складывается на участке реки Белой ниже г.Стерлитамак. В целях контроля за экологическим состоянием р.Белой в течение всего периода маловодья и до настоящего времени ведутся наблюдения по основным загрязнениям: хлоридам, сульфатам, нефтепродуктам и аммоний-иону. Значительных превышений предельно-допустимых концентраций для водных объектов рыбохозяйственного значения не были выявлены. При этом превышение фоновых показателей по хлоридам были значительными и достигали 20 и более кратных значений ПДК_{р.х} [2].

Биологические очистные сооружения ОАО «Каустик» очищают сточные воды промышленных предприятий и жилищно-коммунальные стоки. Приемником очищенных сточных вод является река Белая.

Целью настоящего исследования является - исследовать динамические свойства многолетней изменчивости стока р.Белая и оценить качество очистки сточных вод на биологических очистных сооружениях (БОС) ОАО «Каустик» сбрасываемых в эту реку, определить качественные показатели реки Белая в связи со спуском в нее сточных вод г.Стерлитамак.

Проведен мониторинг состояния качества воды р.Белая до и после сброса очищенных сточных вод с БОС ОАО «Каустик» по следующим показателям: рН, хлориды, сульфаты, ХПК, БПК-5, БПК-20, аммонийный ион, нефтепродукты, фенолы, растворенный кислород, взвешенные вещества, сухой остаток, нитриты, нитраты за период 2005-2010 гг.

Для речной воды характерна изменчивость состава воды во времени. Количественный и качественный состав примесей, находящихся в водах рек зависит от метеорологических условий и подвержен сезонным колебаниям. Так, в весенний паводковый период в речной воде заметно снижается количество растворенных солей, в то же время значительно повышается количество взвешенных веществ. В летний период происходит интенсивный рост водной растительности, что приводит к резкому повышению цветности воды. В зимний период, при питании поверхностного водоема подземными водами, солесодержание воды в водоемах может возрастать [3].

Таким образом, загрязнение водного объекта является сочетанием действия различных факторов, которые могут носить постоянный, циклический, сезонный и случайный характер. Постоянно действующие факторы могут представлять собой воздействие долговременных источников – очищенных сточных вод промышленных предприятий, коммунально-бытовых стоков, сельскохозяйственных сбросов. Сезонность обеспечивается поступлением в водоисточник атмосферных выпадений, ливневых и талых вод. Случайными являются аварийные сбросы в водоисточники.

В настоящее время содержание показателей качества речной воды в окружающей среде могут быть установлены с помощью методов аналитического контроля. Результаты измерения концентраций загрязняющих веществ через определенные промежутки времени можно рассматривать как значения некоторого протекающего во времени процесса, и всю последовательность значений – как временной ряд.

В связи с изложенным выше представляется целесообразным рассмотреть возможность использования теории анализа временных рядов для оценки качества очистки сточных вод сбрасываемых в водоисточник. Нами использован метод сезонной декомпозиции [4] для выделения детерминированных составляющих – тренда, циклических и сезонных компонент – и нерегулярных составляющих временного ряда. Это позволило сделать выводы о свойствах временного ряда и о вероятном механизме, порождающем этот ряд.

Общепринято, что долговременные факторы главным образом определяют значения временного ряда, а сезонная компонента отражает присущую природным явлениям повторяемость процессов во времени и служит главным источником краткосрочных колебаний временного ряда [4]. Циклическая компонента временного ряда описывает длительные периоды относительного подъема и спада. Она состоит из циклов, которые меняются по амплитуде и протяженности [4]. К циклическому воздействию можно отнести кратковременное (по сравнению с полным интервалом времени), но не сезонное влияние каких-либо источников загрязнения.

объекты и методы исследования

Исследования выполнены на основе среднемесячных данных количественных химических анализов показателей в водоисточнике, проводимых лабораторией БОС ОАО «Каустик» с общим числом 12 значений в год в течении 6 лет. Содержание анализируемых показателей определялось в двух створах р. Белая: до и после сброса очищенных сточных вод с БОС за 2005-2010 гг. Выпуск сточных вод расположен на правом берегу реки. Площадка очистных сооружений расположена в черте города и имеет полный цикл механической и биологической очистки сточных вод. Данные контроля содержания показателей в створах р.Белая представлены временными рядами с ежемесячными значениями их концентраций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выявление во временных рядах наличия или отсутствия циклической (сезонной) составляющей определяли расчетом автокорреляционных коэффициентов.

На основе корреляционного анализа данных концентраций анализируемых показателей качества воды в р.Белая за 2005-2010 гг. проанализирована взаимосвязь между содержанием концентраций до и после сброса в створах водоисточника. Установлено, что показатели до и после в створах взаимосвязаны - по характеру положительно, а по уровню оценивалась по шкале Чеддока соответственно (табл.1).

Значения и оценка коэффициентов корреляции

Показатель	Значение коэффициентов корреляции показателей качества р.Белая до и после сброса.	Оценка корреляции
рН	0,9224	Весьма высокая
Хлорид-анион	0,9089	Весьма высокая
Сульфат-анион	0,7915	Высокая
ХПК	0,9720	Весьма высокая
БПК-5	0,8055	Высокая
БПК-20	0,8458	Высокая
Аммонийный ион	0,9026	Весьма высокая
Нефтепродукты	0,9720	Весьма высокая
Фенолы	0,9528	Весьма высокая
Растворенный	0,9809	Весьма высокая
Взвешенные	0,8571	Высокая
Сухой остаток	0,8570	Высокая
Нитрит-анион	0,6316	Умеренная
Нитрат-анион	0,8521	Высокая

Периодические составляющие временного ряда найдены с помощью коррелограммы. Коррелограмма (автокоррелограмма) показывает численно и графически автокорреляционную функцию (АКФ), коэффициенты автокорреляции для последовательности лагов из определенного диапазона. Автокорреляционная функция (АКФ) временных рядов вычислена по формуле 1.

$$r_k = \frac{\sum_{t=k+1}^n (y_t - \bar{y}_1) \cdot (y_{t-k} - \bar{y}_2)}{\sqrt{\sum_{t=k+1}^n (y_t - \bar{y}_1)^2 \cdot \sum_{t=k+1}^n (y_{t-k} - \bar{y}_2)^2}}, \quad (1)$$

где k – число периодов, по которым рассчитывается коэффициент автокорреляции, лаг;
 $t=1, \dots, n$ – количество элементов временного ряда;

Полученные данные позволяют разбить содержание ранее указанных примесей в воде на три группы: I - рН, хлориды, ХПК, аммонийный ион, нефтепродукты, фенолы, растворенный кислород. Для них характерны наиболее высокие коэффициенты корреляции при $k = 1$ - наличие циклических (сезонных) колебаний временных рядов; II группа - сульфаты, БПК_{5,20}, взвешенные вещества, сухой остаток и нитрат-анионы - наличие тенденции временных рядов; III - нитрит-анионы, коэффициент корреляции оценивается как «умеренная», что свидетельствует об отсутствии какой-либо циклической зависимости. Полученные данные свидетельствуют о стационарности временных рядов, так как значения автокорреляционной функции стремятся к нулю с увеличением лага. Графики всех временных рядов содержат периодические всплески, соответствующие периоду колебаний, причем период колебаний примерно одинаков.

Таким образом, теория временных рядов позволила на основе результатов аналитического контроля оценить соотношение детерминированных и случайных факторов, определяющих содержание загрязнителей в водоемисточнике.

Установлено, что наибольший вклад в изменчивость всех показателей до сброса в р.Белая вносит случайная компонента ($\approx 44,1\%$), после сброса стоков составляет $\approx 30,3\%$. Для всех показателей средняя тенденция до сброса составляет $\approx 35,8\%$, после сброса тенденция ($\approx 54,07\%$). Вклад же сезонной до и после сброса невелик (19,8 и 15,5%) соответственно (таблица 1).

Таким образом, на анализируемых этапах мониторинга качества воды р.Белая (до и после сброса сточных вод) значительный вклад случайной величины в изменчивость показателей качества воды предполагает возможность «проскока» загрязнений в очищенную воду.

Результаты полученные при исследовании показателей качества воды реки Белой до и после сброса очищенных сточных вод БОС в створе г.Стерлитамак могут являться основой для повышения эффективности очистки сточных вод на очистных сооружениях ОАО «Каустик».

ЛИТЕРАТУРА

1. Раткович Д.Я. Гидрологические основы водообеспечения. М.: ИВП РАН, 1993. 430 с.
2. Доклад о состоянии окружающей среды г.Стерлитамак за 2010г – Стерлитамак: СТУ Минэкологии РБ.
3. УДК 676.12 Л.В. Кузнецова, Д.А. Дулькин, В.А. Спиридонов, В.И. Комаров, Украина-Архангельский государственный технический университет «Влияние сезонных изменений речной воды на процессы производства тарного картона» //III Международная научно-практическая конференция.
4. Тюрин Ю.Н., Макаров А.А. Статистический анализ данных на компьютере /Под ред. Фигурнова В.Э. М.: ИНФРА-М, 1998. 528 с.
5. Елисеева И.И., Юзбашев М.М. Общая теория статистики: Учебник / Под. ред. чл.-корр. РАН Елисеевой И.И., М.: Финансы и статистика, 1995. 386 с.

**Конон А.Д.,
Софилканич А.П.,
Парфенюк С.А.,
Пирог Т.П.,**

*Национальный университет пищевых технологий,
г. Киев, Украина*

БИОРЕМЕДИАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОЧВЫ И ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МИКРОБНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В результате добычи, транспортировки и переработки нефти часто происходят аварийные выбросы токсических веществ в окружающую среду, следствием которых является колоссальная нагрузка на природу, приводящая к нарушению экологического равновесия систем, что проявляется в ингибировании жизнедеятельности многих живых организмов [8, 9]. Кроме того, в окружающую среду попадает значительное количество тяжелых металлов (свинец, медь, кадмий, никель, кобальт, ртуть), которые достаточно хорошо сорбируются частичками почвы и растворяются в воде [6]. Наличие металлов существенно усложняет и замедляет процессы ремедиации окружающей среды [5]. На сегодняшний день наиболее эффективными для очистки экосистем от нефти и тяжелых металлов являются биологические методы, основанные на использовании микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности, в том числе и поверхностно-активных веществ (ПАВ) [4, 7].

В предыдущих исследованиях из загрязненных нефтью образцов почвы нами были выделены нефтеокисляющие бактерии, идентифицированные как *Rhodococcus erythropolis* ИМВ Ас-5017 и *Acinetobacter calcoaceticus* ИМВ В-7241, установлена способность этих штаммов синтезировать метаболиты с поверхностно-активными и эмульгирующими свойствами при культивировании на различных гидрофобных (гексадекан, жидкие парафины) и гидрофильных (глюкоза, этанол) субстратах [1–3].

Цель настоящей работы – изучить возможность применения препаратов поверхностно-активных веществ *R. erythropolis* ИМВ Ас-5017 и *A. calcoaceticus* ИМВ В-7241 в процессах биоремедиации нефтяных загрязнений воды и почвы в присутствии тяжелых металлов.

Для исследования биодеструкции нефти в почве и воде использовали препараты ПАВ *A. calcoaceticus* ИМВ В-7241 и *R. erythropolis* ИМВ Ас-5017 в виде постферментационной культуральной жидкости (концентрация 5 % по объему). Для моделирования загрязненных нефтью водоемов использовали емкости с 2 л артезианской воды, на поверхность которых наносили 2,6–3,6 г/л нефти и добавляли 0,01–0,5 мМ Cu^{2+} , а также по 0,01 мМ Cd^{2+} и Pb^{2+} в различной комбинации. Для моделирования комплексных загрязнений почвы в нее вносили 16 г/кг нефти и 0,01–0,5 мМ Cu^{2+} . В качестве источника биогенных элементов (N и P) использовали диаммонийфосфат, который вносили в воду и почву в концентрации 0,01 %. Содержание нефти в исследованных образцах определяли весовым методом после экстракции гексаном.

Установлено, что на 21 сутки степень деструкции нефти (2,6 г/л) в присутствии препаратов ПАВ *R. erythropolis* ИМВ Ас-5017 и 0,01–0,05 мМ Cu^{2+} составляла 75–95 %, в то время как в варианте без Cu^{2+} разложилось 50 % нефти.

При исследовании роли ПАВ *A. calcoaceticus* ИМВ В-7241 в деструкции комплексных загрязнений концентрацию Cu^{2+} в воде увеличили до 0,1 и 0,5 мМ, а нефти – до 3,6 г/л. В присутствии препаратов ПАВ степень деструкции нефти на 21 сутки составляла 93–95 %.

Контроль природной нефтеокисляющей микрофлоры воды, осуществляемый в течение эксперимента, показал значительное увеличение (даже на порядки) общего количества микроорганизмов во всех образцах, обработанных препаратами ПАВ. Мы предполагаем, что это обусловлено увеличением биодоступности нефти для нативной микрофлоры воды в результате эмульгирования ее препаратами ПАВ, а также их защитными функциями от токсического действия катионов меди. Установлено, что в присутствии препаратов ПАВ *R. erythropolis* ИМВ Ас-5017 выживание клеток природной нефтеокисляющей микрофлоры, обработанных 0,01–0,05 мМ Cu^{2+} , повышалась на 30–100 %.

Учитывая высокую степень деструкции нефти в присутствии препаратов ПАВ и Cu^{2+} , на следующем этапе исследовали возможность разложения нефти при наличии в загрязненной воде нескольких тяжелых металлов (Cu^{2+} и Cd^{2+} ; Cu^{2+} и Pb^{2+} ; Cd^{2+} и Pb^{2+} ; Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} , табл. 1).

Таблица 1

Деструкция нефти в воде, содержащей тяжелые металлы, под действием препарата поверхностно-активных веществ

Наличие ПАВ	Смесь катионов металлов	Концентрация остаточной нефти, г/л	Степень деструкции нефти, %
+	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	$0,60 \pm 0,03$	$70 \pm 3,5$
+	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cd}^{2+}$	$0,90 \pm 0,04$	$55 \pm 2,6$
+	$\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	$0,76 \pm 0,03$	$62 \pm 3,1$
+	$\text{Cd}^{2+} + \text{Pb}^{2+}$	$1,40 \pm 0,07$	$30 \pm 1,5$
+	Без металлов	$1,01 \pm 0,05$	$50 \pm 2,5$
–	Без металлов и ПАВ	$1,85 \pm 0,09$	$9 \pm 0,5$

Примечания. Длительность эксперимента – 20 суток. Концентрация катионов металлов в смеси – по 0,01 мМ каждого.

Оказалось интересным, что наличие Cu^{2+} в смеси металлов существенно интенсифицировало процесс деструкции нефти. Так, в образцах, содержащих Cu^{2+} и Cd^{2+} ; Cu^{2+} и Pb^{2+} , а также смесь трех металлов, продеградировало от 55 до 70 % нефти, в то время как в вариантах без Cu^{2+} всего 30 %.

Следующий этап исследований был посвящен изучению роли ПАВ в биоремедиации загрязненной нефтью (16 г/кг) и катионами меди почвы. В этом случае максимальная степень деструкции нефти (до 91 %) на 28 сутки была достигнута в вариантах, содержащих Cu^{2+} (0,01–0,1 мМ).

Ранее нами было установлено, что окисление н-гексадекана у штаммов ИМВ Ас-5017 и ИМВ В-7241 осуществляется трехкомпонентным алкангидроксилазным комплексом, состоящим из растворимой НАДН-рубредоксинредуктазы, растворимого рубредоксина и мембрансвязанной монооксигеназы, или алкангидроксилазы [3]. Мы предполагаем, что положительная роль Cu^{2+} в биодеструкции нефти обусловлена стимулирующим влиянием катионов меди на активность алкангидроксилаз – первых ферментов катаболизма углеводов. Эксперименты показали, что в присутствии 0,05 и 0,1 мМ Cu^{2+} активность алкангидроксилазы штамма ИМВ Ас-5017 повышалась в 1,5 и 2 раза соответственно (табл. 2).

Влияние катионов меди на активность алкангидроксилаз
R. erythropolis ИМВ Ас-5017 и *A. calcoaceticus* ИМВ В-7241

Концентрация Cu ²⁺ в реакционной смеси, мМ	Активность алкангидроксилазы, нмоль·мин ⁻¹ ·мг ⁻¹ белка	
	ИМВ Ас-5017	ИМВ В-7241
0	769 ± 38	1923 ± 96
0,01	870 ± 43	5769 ± 288
0,05	1154 ± 57	5769 ± 288
0,10	1538 ± 76	3846 ± 192

Более существенным было увеличение после внесения катионов меди активности алкангидроксилазы *A. calcoaceticus* ИМВ В-7241 (табл. 2). Так, в присутствии 0,01 и 0,05 мМ Cu²⁺ алкангидроксилазная активность штамма ИМВ В-7241 повышалась в 3 раза.

Таким образом, в результате проведенной работы показана возможность использования невысоких (5 %) концентраций препаратов ПАВ *R. erythropolis* ИМВ Ас-5017 и *A. calcoaceticus* ИМВ В-7241 в виде постферментационной культуральной жидкости для биоремедиации почвы и воды, загрязненных как нефтью, так и тяжелыми металлами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пирог, Т.П. Образование поверхностно-активных веществ при росте штамма *Rhodococcus erythropolis* ЭК-1 на гидрофильных и гидрофобных субстратах / Т.П. Пирог, Т.А. Шевчук, И.Н. Волошина, Е.И. Карпенко // Прикл. биохимия и микробиология. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 470–475.
2. Пирог, Т.П. Влияние условий культивирования штамма *Acinetobacter calcoaceticus* К-4 на синтез поверхностно-активных веществ / Т.П. Пирог, С.И. Антонюк, Е.В. Карпенко, Т.А. Шевчук // Прикл. биохимия и микробиология. – 2009. – Т. 45, №3. – С. 304–310.
3. Пирог, Т.П. Интенсификация синтеза поверхностно-активных веществ при культивировании *Rhodococcus erythropolis* ЭК-1 на гексадекане / Т.П. Пирог, Т.А. Шевчук, Ю.А. Клименко // Прикл. биохимия и микробиология, 2010. – Т. 46, № 6. – С.651–658.
4. Dahrazma, B. Investigation of the removal of heavy metals from sediments using rhamnolipid in a continuous flow configuration / B. Dahrazma, C. N. Mulligan // Chemosphere – 2007. – V. 69. – P. 705–711.
5. Gadd, G.M. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation / G.M. Gadd // Microbiol. – 2010. – V. 156. – P. 609–643.
6. Jayabarath, J. Bioremediation of heavy metals using biosurfactants / J. Jayabarath, S.S. Sundar, R. Arulmurugan, R. Giridhar // Int. J. Biotechnol. App. – 2009. – V. 1, N. 2. – P. 50–54.
7. Kavamura, V.N. Biotechnological strategies applied to the decontamination of soil polluted with heavy metals / V.N. Kavamura, E. Esposito // Biotechnol. Adv. – 2010. – V.28. – P. 61–69.
8. Mulligan, C.N. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants / C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs // J. Haz. Materials. – 2001. – V. 85 – P. 111–125.
9. Tyagi, M. Bioaugmentation and biostimulation strategies to improve the effectiveness of bioremediation processes / M. Tyagi, M.M. Fonseca, C.C.C.R. Carvalho // Biodegrad. – 2011. – N 22. – P. 231–241.

Куприянычева Н.И.,
Петров В.Н.,

Нижнекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

ЭКОБЕЗОПАСНОСТЬ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГЕНТОВ

Решения Монреальского протокола, прошедшего в сентябре 1987 года, коренным образом изменили подход к традиционным озоноразрушающим хладагентам. Начиная с 90-х годов, на одно из первых мест вышел вопрос об опасности изменения климата и сохранения эмиссии парниковых газов, вызванной применением таких хладагентов. Протокол вступил в силу с 12 января 1989 г. К нему присоединились 184 государства, в том числе и Россия.

В качестве альтернативы запрещенным к производству хладагентам Монреальским протоколом в настоящее время рассматриваются следующие классы веществ:

гидрохлорфторуглероды (ГХФУ); гидрофторуглероды (ГФУ); природные хладагенты - аммиак, диоксид углерода, вода, углеводороды.

Монреальский протокол установил жесткие экономические ограничения на производство и применение хлорфторуглеродов (ХФУ), которые по степени озоноразрушающей активности озонового слоя Земли относятся к хладагентам с высокой озоноразрушающей активностью [1]. Это так называемая, первая группа. К ней относят следующие хлорфторуглероды (ХФУ): R11, R12, R13, R113, R114, R115, R502, R503, R12B1, R13B1 (или, по международному обозначению, CFC11, CFC12, CFC13 и так далее) и другие.

Ко второй группе относят хладагенты с низкой озоноразрушающей активностью – это гидрохлорфторуглероды (ГХФУ) R21, R22, R141b, R142b, R123, R124 (или, по международному обозначению, HCFC21, HCFC22, HCFC141b) и другие, в молекулах, которых содержится водород. Для этих веществ характерно меньшее время существования в атмосфере по сравнению с ХФУ, и, как следствие, они оказывают меньшее влияние на разрушение озонового слоя. Согласно решению Венской конвенции, производство хладагентов группы ГХФУ должно быть прекращено к 2030 году.

К третьей группе относят озонобезопасные хладагенты, не содержащие атомов хлора. Это могут быть фторуглероды, гидрофторуглероды, углеводороды. Таковыми являются хладагенты R134, R134a, R152a, R143a, R125, R32, R23, R218, R116, RC318, R290, R600, R600a, R717 и другие.

Применение F-газов сопряжено с их утечкой через неплотности. В качестве основного направления решения этой проблемы, возникающей при эксплуатации таких холодильных установок, является многоуровневая проверка на герметичность. В Европе применение новой системы контроля позволило уменьшить утечки фреонов в 3 раза.

С 1 января 1996 г. 141 страна приняла решение о прекращении производства озоноразрушающих хладагентов R11, R12 и R502. В ряде стран уже запрещено применение ГХФУ. Так, Швеция запретила применение ГХФУ в новом оборудовании – с 1 января 1998 года и обслуживание серийного оборудования – с 1 января 2002 года, Дания – соответственно с 1 января 2000 и 2002 гг. В Италии с 31 декабря 1999 года законодательно запрещено производство, импорт и экспорт ГХФУ. США планируют отказаться от R22 и R123 с 2020 г.

Галоидопроизводные углеводороды имеют значительно больший, чем диоксид углерода, потенциал глобального потепления. Однако количество попадающего в атмосферу диоксида углерода существенно превышает объемы утечек галоидопроизводных углеводородов из холодильных систем. Поэтому наиболее весомый вклад в парниковый эффект среди газов вносит диоксид углерода, доля которого, согласно международным источникам информации, может достигать 81%. По состоянию на октябрь 2004 года, Киотский протокол ратифицировали 126 стран. Россия объявила о присоединении к Киотскому протоколу 6 декабря 2004 года. Вместе с тем, США, на долю которых приходится треть загрязняющих атмосферу газов, повышающих парниковый эффект, пока отказываются ратифицировать Киотский протокол по экономическим соображениям – по их подсчетам, выполнение условий Протокола обойдется США в 300 млрд. долларов США. Такую же позицию занимают Австралия и КНР.

На саммите в Рио-де-Жанейро в 1992 г. главы государств озвучили главную экологическую проблему современности – глобальное потепление. Однако прямое воздействие на климат хладагентов составляет не более 20 %, доля косвенного – 80%. Хладагенты находятся не только в домашних холодильниках, но и в кондиционерах, транспортных автомобильных системах (ежегодно их количество составляет более 20 млн. штук).

Другим направлением, позволяющим снизить выбросы хладагентов в атмосферу, является использование природных хладагентов. Аммиак является лучшим природным хладагентом по своим теплофизическим параметрам. Конкурентов аммиаку в области промышленного применения не было даже в годы «победного шествия» фреонов. Сегодня аммиак широко используется в транспортных установках, в том числе на флоте, в коммерческих холодильных установках, в тепловых насосах. Аммиачные холодильные системы, разработанные в последнее десятилетие, соответствуют самым высоким стандартам безопасности [2]. В.И. Позняком и др. изучалась возможность создания взрывобезопасных смесевых хладагентов на основе аммиака. Исследовалась флегматизация аммиака с фреонами, изучались свойства таких смесей как: аммиак/воздух/R 125; аммиак/воздух/R 227ea; аммиак/воздух/ R 134a. Потери аммиака составляют менее 1% в год (сравните – в старых системах – 5-10%). Объем ежегодного оборота аммиака составляет более 3 миллиардов тонн. Человек в процессе жизнедеятельности производит около 17 граммов аммиака в сутки, корова – 1 тонну в год. Промышленным способом получают около 150 миллионов тонн аммиака, из которых в качестве хладагента используется только полмиллиона тонн.

В качестве другого перспективного хладагента может рассматриваться диоксид углерода. Термодинамически цикл на основе диоксида углерода не столь уж привлекателен. Но в тех условиях,

когда нельзя избежать выбросов в атмосферу и с позиций экологичности, диоксид углерода не имеет аналогов. Он не горюч, взрывобезопасен, экологичен и т. д. Однако системы, работающие на диоксиде углерода, должны находиться под высоким давлением. Этот недостаток в значительной степени нивелируется его высокой объемной холодопроизводительностью и, вследствие этого, высочайшей компактностью систем с CO₂. Перспективным является также применение углеводородов. При грамотном учете пожаро- и взрывоопасности, можно обеспечить эффективное функционирование таких холодильных систем. В Европе работают десятки миллионов холодильных шкафов на изобутане, смесях изобутана с пропаном, реально подтверждая подобные рассуждения. Хорошие перспективы также у комбинированного варианта с использованием аммиака и углекислого газа. Также очевидно, что прекрасным хладагентом в системах кондиционирования воздуха является вода.

Общественное давление на гидрофторуглероды усиливается, и это приведет к разработке новых технических решений на основе натуральных хладагентов.

Применение в холодильных системах природных хладагентов является наиболее перспективным направлением XXI века [3]. Человечество озабочено сохранением озонового слоя, пытается преодолеть глобальное потепление. По одному из последних прогнозов Всемирной метеорологической организации, нашей атмосфере до конца столетия предстоит нагреться еще на пару градусов. Человечество понимает, что в нашем столетии возникнут новые гораздо более острые проблемы. В настоящее время нужно просто бережно относиться к имеющимся хладагентам и системам, снижая эмиссии хладагентов в атмосферу. Иногда достаточно обычной внимательности, повышения энергетической эффективности холодильных установок. А здесь, таятся неисчерпаемые резервы. И конечно необходимо осваивать и создавать новые поколения холодильных установок

ЛИТЕРАТУРА

1. Кушнерев А.В., Целиков В.Н. Регулирование оборота парниковых газов в Европе как возможный путь для России / А.В. Кушнерев, В.Н. Целиков // Холодильная техника - 2011. - № 9. С.8-10.
2. Позняк В.И., Барабанов В.Г., Трукшин И.Г., Сараев В.А. Гидрофторуглероды в индустрии холода после 2012 года / В.И. Позняк, В.Г. Барабанов, И.Г. Трукшин, В.А. Сараев // Холодильная техника. - 2012. - № 3. С.32-34.
3. Полевой А.А. Автоматизированные холодильные установки и системы кондиционирования воздуха. - М.: ИД Професионал, 2010. - 238с.

*Кутузова М.А.,
Гиззатуллин Э.А.,
Мухтаров А. Р.,*

*Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧНОСТИ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА

Важным направлением в защите окружающей среды является разработка малоотходных и безотходных технологий. Такой переход к малоотходным технологиям позволяет осуществлять проектирование и выпуск технологического оборудования с замкнутыми циклами движения жидких и газообразных веществ. Технологии с рециркуляцией газов внедрены, например, в производстве удобрений, это резко сокращает выбросы вредных веществ в атмосферу.

Одной из основных стадий производства синтетических каучуков является выделение их из латексов с использованием водного раствора хлорида натрия и подкислением системы раствором серной кислоты. Основным недостатком данной технологии является использование в качестве коагулирующего агента хлорида натрия. Ежегодно крупным заводом-производителем каучука сбрасывается в водоемы 20-30 тыс. тонн хлорида натрия, что приводит к безвозвратной потере ценного сырья (хлорида натрия) и необратимому засолению пресных водоемов и, как следствие, ухудшению их экологического состояния. Физико-химические методы извлечения хлоридов из сточных вод трудоемки и дорогостоящи, поэтому не получили признания в промышленности. Кроме того, хлорид натрия оказывает отрицательное влияние на работу биологических сооружений, угнетая работу. Поэтому с момента организации производства синтетических каучуков ученые всего мира активно разрабатывают новые технологии выделения каучуков из латексов, включающих поиск новых коагулирующих агентов.

Анализ исследований, проведенных в этой области, показал, что есть несколько способов понизить расход соли:

1) замена на соль металла с более высокой степенью окисления.

Заряд катиона металла оказывает доминирующее влияние на расход коагулирующего агента, требуемый для полного выделения каучука из латекса. Максимальное снижение расхода соли наблюдалось в случае повышения заряда катиона металла в соли с +1 до +3. Использование в качестве коагулирующего агента хлорида олова (IV) позволяет исключить применение подкисляющего агента при сохранении расхода соли на уровне хлорида алюминия и получить каучук в виде мелко дисперсной крошки.

2) замена гидрофильной соли гидрофобной

Например, заменой хлорида натрия на гидрофобный карбонат кальция, который затем отделяется фильтрованием. Была установлена максимальная степень наполнения латекса коагулянтom и определен водородный показатель сточной воды после добавления мела в латекс, который равен 7,6. Значения рН латекса было равно 9,9. Полученные результаты свидетельствуют о том, что после использования карбоната кальция сточная вода имеет практически нейтральную среду.

3) внедрение малосолевой или бессолевой технологии выделения латексов.

Данные технологии заключаются в замене (полной или частичной) соли синтетическим реагентом, который связывается, и практически полностью остается в каучуке. При этом свойства каучука не ухудшаются, а некоторые свойства даже улучшаются: качество сушки и промывки каучука, устойчивость каучука к воздействию тепла и кислорода.

Таким образом, понизив использование соли, можно повысить экологичность процесса выделения каучука из латекса.

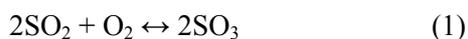
*Лазарев М. Ю.,
Шарафисламов Ф. Ш.,
Махоткин И. А.,*

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ SO₂ НА РЕГЕНЕРИРОВАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ СВД

Очистка отходящих газов предприятий от диоксида серы является актуальной научно-технической и экологической задачей. В настоящее время одним из лучших решений очистки газов с высоким содержанием диоксида серы является каталитическая очистка с переработкой диоксида серы в серную кислоту.

В производстве серной кислоты основными химическими реакциями являются следующие [1]:



Процесс окисления SO₂ в SO₃ протекает на катализаторе. Наиболее распространенным отечественным катализатором является катализатор марки СВД, содержащий V₂O₅. Пентоксид ванадия нанесен на пористый носитель – диатомит. Срок службы катализатора СВД находится в пределах от одного года до трех лет. Снижение активности катализатора происходит по ряду причин:

- отравление катализатора примесями;
- закупоривание пор катализатора;
- спекание и разрушение частиц катализатора.

На некоторых предприятиях накоплено более тысячи тонн отработанного катализатора, который наносит значительный экологический ущерб [2]. Поэтому задача утилизации или регенерации отработанного катализатора является актуальной научно-технической проблемой.

Методика регенерации отработанного катализатора СВД в лабораторных условиях:

Для приготовления 100г нового образца катализатора отработанный катализатор СВД измельчается. Полученный порошок просеивается и отбирается фракция порошка с размером частиц не более 0,2мм в количестве 90г. К нему приливается 15мл стеариновой кислоты в качестве

пластификатора и вода. Полученная масса перемешивается до однородного тестообразного состояния. После этого добавляется 3,5г V_2O_5 , что вдвое меньше чем содержание его в 100г свежего СВД и содержимое вновь перемешивается до однородного состава. Из полученной массы формируются цилиндрические гранулы диаметром 5мм и длиной 15мм. Гранулы просушиваются при 100°C в сушилке в течение 1 часа, затем прокаливаются в муфельной печи при 500°C в течение 3 часов.

На базе лабораторной установки исследования катализаторов, собранной на кафедре «Оборудование химических заводов» КНИТУ были проведены исследования эффективности регенерированного катализатора в процессе окисления SO_2 в SO_3 и проведена сравнительная характеристика данного катализатора со свежим катализатором СВД.

Экспериментальные исследования проводили:

- при разной температуре и постоянном расходе газа(1л/мин);
- при разном расходе и постоянной температуре (450°C);
- при разной входной концентрации SO_2 , постоянной температуре (450°C) и постоянном расходе газа(1л/мин).

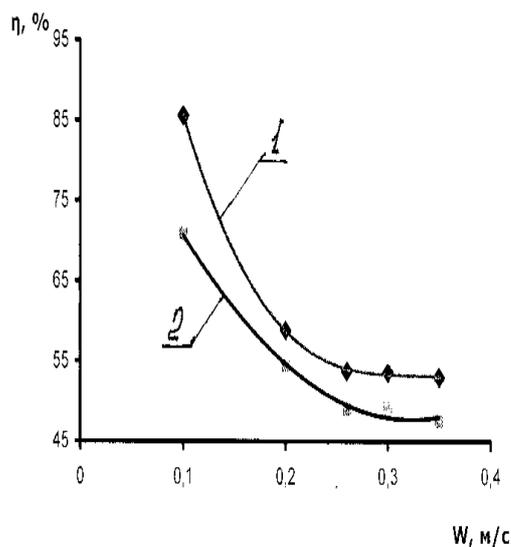


Рис. 1 – Зависимость степени каталитического окисления SO_2 от скорости газового потока при температуре 450°C
1 – новый катализатор СВД; 2 – регенерированный катализатор СВД.

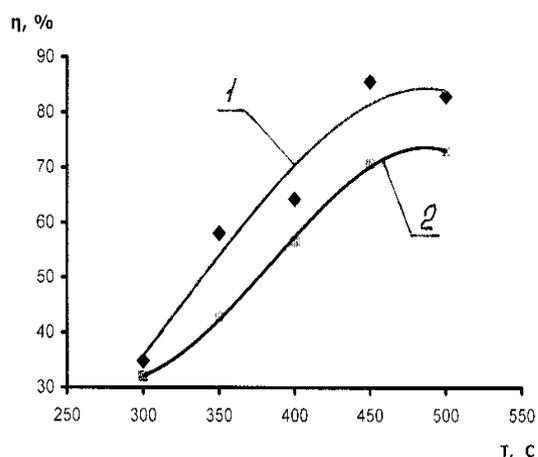


Рис.2 – Зависимость степени каталитического окисления SO_2 от температуры при скорости газового потока 0,1 м/с
1 – новый катализатор СВД; 2 – регенерированный катализатор СВД.

Из представленных рис. 2, 3 видно, что регенерированный катализатор получился работоспособным. Максимум эффективности регенерированного катализатора достигается при той же температуре $450-500^\circ\text{C}$. Существование максимума эффективности объясняется обратимостью химической реакции.

Скорость реакции каталитического окисления SO_2 в SO_3 описывается уравнением:

$$\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = k \times [\text{SO}_2] \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции.

На рис. 3 представлена зависимость константы скорости реакции от температуры в аррениусовских координатах.

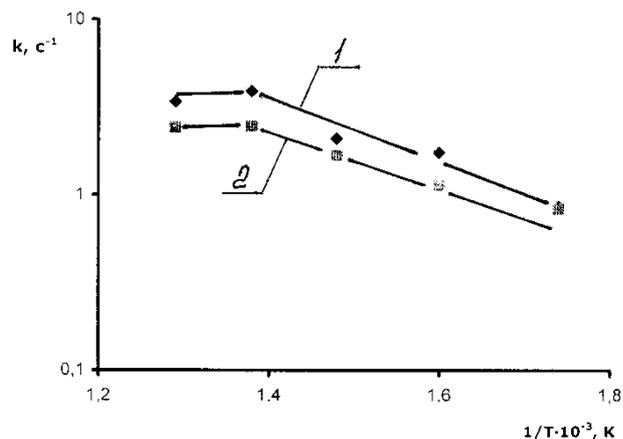


Рис. 3 – Зависимость константы скорости реакции каталитического окисления SO_2 от температуры в аррениусовских координатах
1 – новый катализатор СВД; 2 – регенерированный катализатор СВД.

Из графика видно, что константа скорости реакции увеличивается при повышении температуры до 450°C . При дальнейшем увеличении температуры до 500°C величина константы скорости остается постоянной.

Зависимость константы скорости реакции в диапазоне температуры от 300°C до 450°C имеет вид:

$$\ln k = 1.74 - \frac{5600}{RT} \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что величина энергии активации равна $5,6 \text{ КДж/Моль}$, что характерно для процессов протекающих в диффузионной области. Это подтверждает рис. 4 на котором изображена зависимость константы скорости процесса от скорости газового потока.

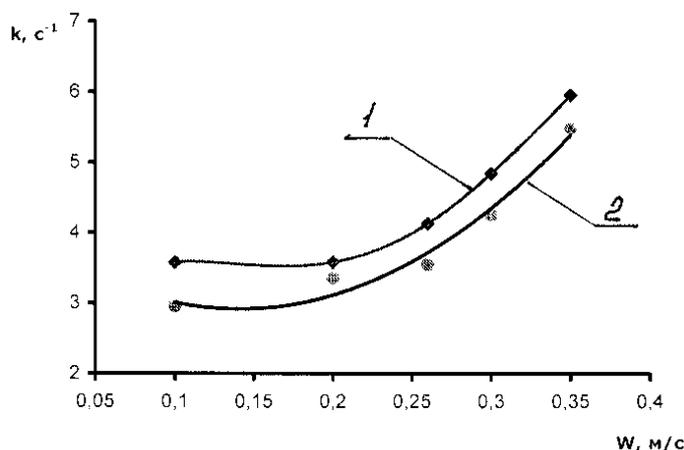


Рис. 4 – Зависимость константы скорости процесса каталитического окисления SO_2 от скорости газового потока, при температуре 450°C
1 – новый катализатор СВД; 2 – регенерированный катализатор СВД.

Из этого графика видно что с увеличением скорости газа в диапазоне от 0,1 до 0,35 м/с величина константы скорости процесса увеличивается.

Зависимость константы скорости процесса от скорости газа в диапазоне скорости газа от 0,2 до 0,35 м/с описывается уравнением:

$$k = a \cdot W^{0.8}$$

В области скорости газа от 0,1 до 0,2 м/с константа скорости процесса практически не зависит от скорости газа.

Следовательно, для интенсификации процесса каталитического окисления SO₂ необходимы катализаторы, работающие при высокой скорости газового потока относительно поверхности катализатора. Для этой цели нами изготовлены образцы сотовых катализаторов. Оптимизация сотовых катализаторов по величине максимальной площади поверхности показала, что существует оптимальное соотношение толщины стенки сотового катализатора и размера ячейки для прохода газа [4].

Известно, что изготовление сотовых катализаторов остается сложной проблемой. Однако, преимущества сотовых катализаторов говорят о том, что эта проблема в перспективе будет решена.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Малин К.М.* Технология серной кислоты / К.М. Малин, Н.Л. Аркин, Г.К. Боресков, М.Г. Слинко; под общ. ред. проф. К.М. Малина. – М.: Госхимиздат, 1950. - 569 с.
2. Обзор рынка катализаторов промышленных в России – отчет от 6 августа 2010г. (<http://www.agroserver.ru/>)
3. *Грошев А.П.* Технический анализ / А.П. Грошев. — М.: Химия, 1953. – 432 с.
4. *Репин В.Б.* Оптимизация площади поверхности сотового катализатора / Репин В.Б., Балыбердин А.С., Шарафисламов Ф.Ш., Махоткин И.А.// Вестник Казан. технол. ун-та. -2011. – Т. 14, №18. – С.249-254.

*Ломова О.С.,
Сорокина И.А.,
Яковлева Е.И.,*

ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет»

УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ НЕФТЕГАЗОВЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЗА СЧЕТ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

За последние годы экологическая обстановка в России свидетельствует, что загрязнение окружающей среды в экономически развитых регионах остается высоким, несмотря на целый комплекс природоохранных мер. Изменение количественных показателей загрязнений связано, в том числе, с наращиванием промышленного потенциала нефтегазовой отрасли страны, на долю которой приходится до 25% объема промышленных выбросов. Поэтому одной из важнейших задач экологического обеспечения является снижение выбросов в атмосферу.

Пары нефтепродуктов выделяются в атмосферный воздух через неплотности оборудования, арматуры и фланцевых соединений, через сальниковые устройства насосов и компрессоров. Число насосов и компрессоров на НПЗ средней производительности составляет более 1000. Каждая задвижка, фланцевое соединение, предохранительный клапан и сальник насоса – потенциальные источники загрязнения атмосферного воздуха. При нормальной работе от одного насоса выделяется в час 1 кг газов и паров, а от одного компрессора 3 кг. Фактические выделения часто превышают эти цифры в 2-3 раза; для насосной при 20 насосах они могут составлять 20-60 кг/ч, для компрессорной при 5 компрессорах - от 15 до 45 кг/ч. Дымовые газы трубчатых печей технологических установок так же являются источниками выброса в атмосферный воздух сернистого ангидрида, оксидов углерода и азота. Печным агрегатам установки каталитического реформинга в среднем в час выбрасывается 14 кг оксидов азота, или 333 кг/сут. Степень загрязнения воздушной среды зависит от применяемой техники и технологии, а также от масштабов переработки нефти.

Существенный вклад в загрязнение атмосферы вносят технологические установки. Так, от установок каталитического крекинга вакуумного газойля потери нефти и нефтепродуктов с выжигаемым коксом при регенерации катализатора составляют 5,0-6,5% от перерабатываемого сырья. При мощности завода по переработке нефти 1,2 млн. т/год и доли крекинга в этом процессе 10% потери нефти составляют 0,5% от переработанного сырья. Проблема выбросов оксида углерода

на установках каталитического крекинга с псевдооживленным слоем в настоящее время приобрела особое значение. Это связано со значительной коррозией оборудования, вызванной повышенными температурами в циклонах или в линии отходящих газов в результате дожигания оксида углерода до диоксида в разбавленной фазе катализатора, использованием цеолитных катализаторов, требующих высокой степени выжига кокса повышения температуры регенерации с 620 до 700 °С.

В коксе, отлагающемся на катализаторе крекинга всегда находится сера, количество которой определяется видом используемого сырья, типом катализатора и условиями проведения процесса. С вовлечением в переработку высокосернистых нефтей увеличиваются выбросы оксидов серы в атмосферу с дымовыми газами регенерации. В среднем на установке каталитического крекинга мощностью 2,5 млн. т/год при переработке сырья с содержанием серы 1% выделяется около 10 т/сут оксидов серы.

Одним из способов очистки атмосферных выбросов является каталитическое дожигание органических веществ до диоксида углерода и воды. Его применяют в тех случаях, когда, отходящие газы представляют собой многокомпонентную смесь различных органических веществ. Принципиальная схема установки каталитического дожигания приведена на рис. 1.

Отходящие газы проходят ловушку 1, где освобождаются от несгораемых компонентов и конденсата. В теплообменнике 2 газы нагреваются за счет тепла очищенной газовой смеси, затем в подогревателе 4 дополнительно нагреваются до температуры начала реакции. В контактном аппарате 3 на катализаторе органические вещества окисляются до диоксида углерода и воды. Реакционные газы, пройдя теплообменник 2, с помощью вентилятора 5 выбрасываются в атмосферу. Если температура отходящих газов достаточна для начала реакции или газы имеют высокое теплосодержание, отпадает необходимость в теплообменнике 2 и подогревателе 4. Иногда элемент для дожигания в форме металлической сетки вставляется непосредственно в трубопровод на выходе газов и тогда не требуется установки контактного аппарата. Газ до температуры начала реакции подогревается электрическим элементом или при помощи горелки, куда подается природный газ либо жидкое топливо.

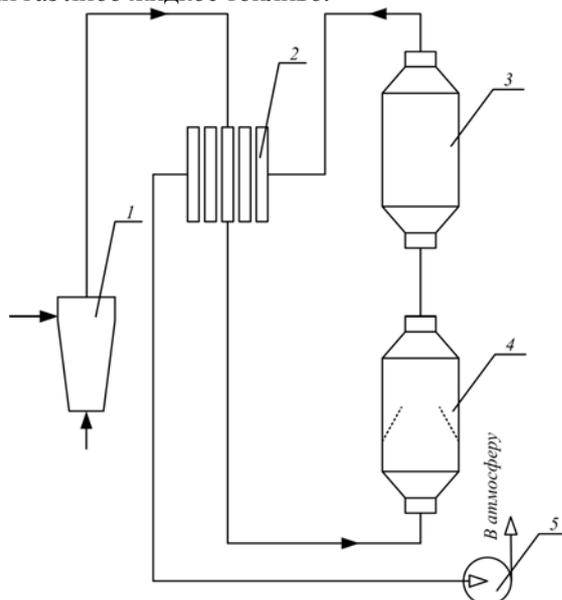


Рис. 1. Схема установки каталитического дожигания:
1 – ловушка; 2 – теплообменник; 3 – контактный аппарат; 4 – подогреватель;
5 – вентилятор

Снижения выбросов SO_2 в атмосферу и улучшение экологической обстановки на Омском НПЗ так же может быть достигнуто гидроочисткой сырья, очисткой дымовых газов регенерации, использованием специальных катализаторов или добавок, связующих оксиды серы. Применение высокоактивных катализаторов позволяет получать не только продукты более высокого качества, но и обеспечивает экономию топливно-экономических затрат на проведение процесса гидроочистки в целом. В настоящее время следует выделить отечественный алюмоникельмолибденовый катализатор ГКД-205, разработанный совместно Омскими специалистами ИППУ СО РАН и ОНПЗ. Катализатор ГКД-205 характеризуется высокой обессеривающей активностью, а KF-752 и KF-840 еще и высокой гидродеазотирующей активностью. Замена катализатора ГКД-205 на пакет катализаторов KF-752 и KF-840 позволила снизить содержание серы в гидрогенизате, а также повысить глубину обессеривания вакуумного газойля.

Таким образом при гидроочистке сырья количество выбросов SO_x в атмосферу уменьшается примерно в 3 раза, а использование современных катализаторов нового поколения KF-752 и KF-840 позволит снизить количество выбросов SO_x в атмосферу на 20% и улучшить в целом экологическую обстановку предприятия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Охрана окружающей среды в нефтеперерабатывающей промышленности / А.П. Шицкова, Ю.В. Новиков, Л.С. Гурвич и др. – М., 1980. – 174 с.
2. Абросимов, А.А. Исследование каталитических систем процесса каталитического крекинга нефтяного сырья / А.А. Абросимов, Е.А. Целиди // Наука и технология углеводородов. –1999. – № 3. – С. 37-40.
3. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем: Учебник для студентов и аспирантов вузов, обучающихся по хим.-технол. специальностям / А.А. Абросимов. - М.: Химия, 2002. - 608 с.

*Минь Т. Т.,
Хусаинова Д. Р.,
Спиридонова Р. Р.,*

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»*

ОЦЕНКА БИОРАЗЛОЖЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИКАПРОАМИДОМ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Полиолефины имеют широкий спектр применения. Универсальность применения полиолефинов обуславливается легкостью их изготовления из дешевого перерабатываемого сырья путем каталитической полимеризации [1]. Одной из основных областей их применений является упаковка. Однако, вследствие высокой молекулярной массы, гидрофобности, химического и структурного состава, эти полимеры не способны к биодegradации [2]. Во всем мире небiodeградируемые пластмассы накапливаются в окружающей среде в объеме 25 миллионов тонн в год. Высокая скорость их накопления в окружающей среде требует нахождения путей повышения их биодеструкции. В настоящее время существуют три основных направления: создание биодеструктируемых полимеров смешением с природными полимерами, таких как крахмал, целлюлоза (1); повышение деструкции полимеров смешением с проокислителем (2) и поиск микроорганизмов, способных эффективно деструктировать эти полимеры (3) [1]. Наиболее перспективным способом решения экологической проблемы на наш взгляд является первое направление. Поэтому целью нашей работы являлось придание биодеструктируемости полиэтилену высокого давления (ПЭВД) путем смешения с биоразлагаемым полимером – поликапроамидом (ПА-6) [3,4].

Полимерные композиции получены в смесителе “Брабендер” в температурном интервале 160-190⁰С. Для улучшения совместимости в качестве модификатора использовался малеиновый ангидрид (МА).

Работа состояла из: 1) синтеза и получения полимерных композиций в зависимости от различных соотношений ПЭВД и ПА-6 и различных режимов смешения на Брабендере; 2) оценки полученных композиций на способность к биоразрушению в лабораторных условиях с использованием смешанных культур почвенных микроорганизмов, а также оценки влияния введения ПА-6 на технологические, эксплуатационные свойства и структуру полученных композиций.

Степень биоразрушения можно оценить по увеличению шероховатости и по результатам роста грибов на поверхности образцов. В течение 28 суток биодеструкции полимерных композиций был обнаружен интенсивный рост грибов. Кроме того гладкая поверхность образцов стала шероховатой. С увеличением содержания ПА-6 в композиции степень шероховатости увеличивалась. Расчет содержания функциональных групп, оцененных методом ИК-спектроскопии НПВО, показал уменьшение содержания амидных групп, характерных ПА-6, в процессе биоразрушения. При этом происходит изменение надмолекулярной структуры ПЭВД, что выражается появлением новых эндотермических эффектов при более низкой температуре, чем его пик плавления. Что также косвенно свидетельствует об уменьшении молекулярной массы ПЭВД в результате биодеструкции.

Оценка физико-механических характеристик и предела текучести расплава (ПТР) полученных композиций показывает, что введение ПА–6 в структуру ПЭВД приводит к резкому ухудшению физико-механических свойств, что говорит о том, что в результате работы мы не добились повышения стабильности системы. Использование МА приводит к сшиванию в структуре ПЭВД, вследствие чего ПТР и удлинение при разрыве сильно уменьшаются. Низкие значения разрушающего напряжения можно объяснить тем, что ПА–6 плохо распределен в матрице ПЭВД. Это приводит к снижению прочностных свойств.

Таким образом в работе оценена способность композиции ПЭ, модифицированного ПА–6, к биодеструкции, и дальнейшее развитие работы заключается в отработке технологических режимов и поиске новых компатибилизирующих систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arutchelvi, J. Biodegradation of polyethylene and polypropylene / J.Arutchelvi, M.Sudhakar, Ambika Arkatkar, Sumit Bhaduri, Mukesh Doble, Parasu Veera Uppara // Indian Journal of Biotechnology. –January 2008.– Vol. 7, – P. 9-22.
2. Ambika Arkatkar. Approaches to Enhance the Biodegradation of Polyolefins/ Ambika Arkatkar [et. al.]// The Open Environmental Engineering Journal. –2009. –Vol.2. –P. –68-80.
3. Urša Klun. Polyamide-6 fibre degradation by a lignolytic fungus / Urša Klun, Jožica Friedrich, Andrej Kržan // Polymer Degradation and Stability, 2003.–V.79. □P. 99–104.
4. Biodegradability of Plastics/ Yutaka Tokiwa [et. al.] // Int. J. Mol. Sci. –2009.–V. 10. □ P. 3722-3742.

*Насонова Т.В.,
Махотин А.А.,
Мохнаткина Е.Г.,*

ООО «Научно – технический центр «Кама»», г. Нижнекамск

ВВЕДЕНИЕ МАРКИРОВКИ ШИН: ТОПЛИВНАЯ ЭКОНОМИЧНОСТЬ

Производство шин в России, как основная сфера применения каучуков и резин, за последние годы претерпело существенные изменения. Ежегодно со стороны потребителей ужесточаются требования, предъявляемые к шинам. С ноября 2012 года вступают в силу 2 новые директивы 661/2009 и 1222/2009, которые устанавливают новые, более жесткие требования по уровню звука, сцеплению с мокрой дорогой и вводит ограничения на показатель сопротивления качению (определяющий топливную экономичность и способствующий сокращению выбросов углекислого газа в атмосферу). Директива вводит так называемую маркировку, обеспечивающую понятную для покупателей систему сравнения шин разных производителей и моделей.

Целью данной работы является разработка протекторной резиновой смеси, позволяющей снизить коэффициент сопротивления качению в шинах.

В докладе представлены сравнительные данные по свойствам протекторных смесей и резин с использованием растворного немаслонаполненного бутадиен-стирольного каучука в комбинации с 1,2 синдиотактическим полибутадиеном взамен маслонаполненного бутадиен-стирольного каучука, их влияние на физико-механические показатели. Представлены результаты испытаний резин на приборе LAT-100, позволяющим спрогнозировать истирание и сцепление с влажным дорожным покрытием.

*Онгарбаев Е.К.,
Бельгибаева А.С.,*

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВНЕДРЕНИЮ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗАМАЗУЧЕННЫХ ГРУНТОВ

Нефть является одним из основных факторов мирового экономического развития в XXI веке и остается важнейшим энергоресурсом на обозримое будущее. Относительно невысокие цены на нефть и нефтепродукты при больших объемах их потребления, отсутствие адекватной создаваемой угрозе политики по охране окружающей среды приводили к весьма значительным потерям, последствиями которых явились загрязнения почв и грунтов.

Загрязнение почвенного покрова нефтью и нефтепродуктами представляет собой серьезную угрозу, т.к. со временем возможно проникновение углеводородов до уровня грунтовых вод. В связи с этим в настоящее время одной из приоритетных задач является защита окружающей среды от углеводородного загрязнения путем совершенствования утилизирующей техники и технологии.

Целью работы является рассмотрение методов и способов утилизации замазученных грунтов и выработка практических рекомендаций на внедрение рациональной технологии.

В последние годы нефтедобывающими предприятиями в производство внедряются различные технологические решения, направленные на утилизацию отходов. Однако, унифицированного способа переработки замазученных грунтов с целью обезвреживания и утилизации не существует.

К основным применяемым в настоящее время методам утилизации и переработки нефтесодержащих отходов относятся следующие [1]:

1. Термические методы, в том числе сжигание, сушка, пиролиз, термическая сепарация и различные сочетания этих разновидностей.

2. Химический метод, заключающийся в переработке нефтесодержащих отходов в твердый порошкообразный материал путем диспергирования с гидрофобными реагентами на основе негашеной извести или других материалов.

3. Биологический метод разложения нефтесодержащих отходов с применением специальных углеводородоокисляющих бактерий.

4. Физический метод разделения составляющих нефтесодержащих отходов гравитационным отстаиванием, в центробежном поле, фильтрованием и экстракцией.

Отдельно можно выделить физико-химический метод, заключающийся в интенсификации физического метода на основе применения специально подобранных химических реагентов, влияющих на изменение состояния коллоидно-дисперсной структуры взвешенных частиц в нефтяной и водной фазах. В зависимости от конкретных условий и технических возможностей предприятия, свойств нефтесодержащих отходов и экологических требований для их утилизации может использоваться один из представленных методов или их сочетание.

При выборе технологии обработки нефтесодержащих отходов и процессного оборудования для их осуществления необходимо руководствоваться тремя основными требованиями, а именно [2]:

- технологии и оборудование должны быть испытанными в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности;
- технологии и их аппаратное оформление должны отвечать современному уровню экологических требований и автоматизации при минимальном привлечении ручного труда и участия оператора;
- технологический процесс должен учитывать особенности состава и свойств как накопленных, так и образующихся нефтесодержащих отходов.

В настоящее время практически во всех нефтедобывающих регионах страны, функционируют ряд предприятий занимающихся, переработкой и утилизацией замазученных грунтов, нефтешламов, отходов бурения и других нефтесодержащих отходов. В Кызылординской области ТОО «Тимур Сохрану» проводит работы по разделению нефтяных отходов на несколько видов фракций непосредственно на местах с использованием химических реагентов на мобильном комплексе очистки. Также эксплуатирует установку по переработке бурового шлама и замазученного грунта производительностью 15 м³/ч. В Мангистауском регионе накоплено более 2 млн. т замазученных грунтов только в амбарах. В ПФ «Озенмунайгаз», например, работает «Мобильный комплекс по очистке замазученных грунтов KASC-30-M» (Финляндия). В АО «Мангистаумунайгаз» задействована «Установка для утилизации замазученных грунтов УЗГ-1М» (Россия). Обе установки работают с применением термического метода обезвреживания отходов. Их недостатки - затратные, процесс сжигания требует температуры 1200 °С. Известно, что при 450 °С из остаточных материалов образуются частицы кокса. При этом выделяются газообразные ядовитые составляющие — двуокись углерода, оксиды азота и серы, углерода, бензопирена, фурана и диоксины, требующие специальных технологий обезвреживания. Общеизвестно, что температура 100 °С и выше является «мертвой» для биологического состава грунта земли.

В КазНУ им. аль-Фараби разработан способ приготовления асфальтобетонных смесей из замазученных грунтов и устройство для его осуществления [3, 4]. Способ включает окисление органического компонента грунтов воздухом и перемешивание с минеральным наполнителем с одновременным прогревом. Укрупненная модель установки объемом 1,2 м³ была испытана на месторождении Озен. В процессе эксплуатации установки было произведено свыше 50 т асфальтобетонной смеси, которая была уложена на грунтовой дороге, ведущей к нефтяной скважине № 543.

Механические методы являются первичными мероприятиями при крупных разливах нефти и осуществимы при наличии соответствующей техники и емкостей. Недостатком является необходимость последующей очистки почвы при просачивании нефти в глубь грунта. Землевание замедляет процессы разложения нефтяных углеводородов, приводит к образованию внутрипочвенных потоков нефти, пластовой жидкости и загрязнению грунтовых вод. Складирование загрязненной почвы создает очаги вторичного загрязнения.

Сжигание является экстренной мерой при угрозе прорыва нефти в водные источники. В зависимости от типа нефти и нефтепродуктов при сжигании сгорает от 50 до 75 %. Остальная часть просачивается в почву. Из-за недостаточно высокой температуры при сжигании в атмосферу попадают продукты возгонки и неполного окисления нефти. Недостатком является необходимость вывоза «горелой земли» на свалку.

Способ сжигания неэффективен и вреден по двум причинам: 1) сжигание возможно, если нефть лежит на поверхности густым слоем или собрана в накопители, пропитанные ею почва или грунт гореть не будут; 2) на месте сожженных нефтепродуктов продуктивность почв, как правило, не восстанавливается, а среди продуктов сгорания, остающихся на месте или рассеянных в окружающей среде, появляется много токсичных, в частности канцерогенных веществ [5]. В результате после сжигания нефтесодержащих отходов образуются золы, шлаки и пыль от топочных установок и от термической обработки отходов.

Термическая десорбция производится редко и только при наличии соответствующего оборудования. Позволяет получать полезные продукты вплоть до мазутных фракций.

Очистка почв и грунтов в специальных установках путем пиролиза или экстракции паром дорогостояща и малоэффективна для больших объемов грунта. Требуются большие земляные работы, в результате чего нарушается естественный ландшафт, а после термической обработки в очищенной почве могут остаться новообразованные полициклические ароматические углеводороды – источник канцерогенной опасности [6].

Качественное удаление нефтяных загрязнителей при высоких уровнях загрязнения зачастую не обходится без применения различного рода сорбентов. Среди возможного сырья для производства сорбентов наиболее привлекательными являются естественное органическое сырье и отходы производства растительного происхождения. К такому сырью относятся торф, сапропели, отходы переработки сельскохозяйственных культур и др. На базе такого сырья разработаны, например, такие сорбенты, как «Сорбест», «РС», «Лессорб» и др. [7].

Существует технология очистки почв и грунтовых вод путем промывания их поверхностно-активными веществами. Этим способом можно удалить до 86 % нефти и нефтепродуктов. Применять его в широких масштабах вряд ли целесообразно, так как поверхностно-активные вещества сами загрязняют среду и появится проблема их сбора и утилизации [6].

Метод биоремедиации заключается в использовании нефтеразлагающих бактерий. Для ускорения биоразложения предлагают дополнительно вводить ко субстраты, стимулирующие активность природной микрофлоры загрязненных почв, например, белково-витаминный концентрат, удобрения и адсорбенты. При этом полнота разложения нефтепродуктов увеличивается до 90-95 %. Недостаток способов биоремедиации заключается в том, что при обработке замазученных грунтов образуется дополнительное количество размножившихся микроорганизмов, которые выводятся совместно с очищенным грунтом на природу и с течением времени отмирают. Но при этом отмершие микроорганизмы представляют опасность для природы, так как в процессе очистки они способны накапливать в себе тяжелые металлы и другие вредные для окружающей среды элементы и соединения. Биопрепараты нужны, когда, необходимо довести очистку грунта до необходимого показателя, т.е. до ПДК или до полного уничтожения углерода.

В том случае, если глубина проникновения нефти и нефтепродуктов в грунт превышает 60 см, то такой грунт не подлежит биологической очистке и его утилизируют огневыми методами (сжигают).

Фитомелиорацию применяют на заключительной стадии рекультивации загрязненных почв. Остатки нефти устраняют путем высева нефтестойких трав, например, клевера ползучего, щавеля, осоки и др., активизирующих почвенную микрофлору.

Таким образом, нефть и нефтепродуктов нельзя сжигать (термический метод обезвреживания отходов), закапывать (прятать от человеческих глаз) и уничтожать (провести сразу обработку микроорганизмами, только, когда необходимо качество очистки очищаемого грунта довести до ПДК), необходимо использовать по прямому назначению, как энергетические ресурсы. Вначале получить нефть, потом мазут, далее добавки к мазуту. Все эти вещества вполне пригодны как энергетические ресурсы, особенно с подорожанием услуги извлечения из недр земли нефтепродуктов.

Сведения, собранные в ходе анализа научной литературы и патентного поиска показали, что имеется большое количество разработок и изобретений по переработке, очистке, утилизации, рекультивации замазученных, загрязненных нефтью грунтов (почв) с использованием различных способов и технологий. Некоторые из них прошли испытания на нефтяных месторождениях Республики Казахстан, ряд установок эксплуатируются. На основе имеющихся данных предлагаются следующие практические рекомендации по возможному внедрению технологий переработки замазученных грунтов на казахстанских месторождениях.

1. Необходимо предварительно провести анализ количественного и компонентного состава замазученных грунтов, т.е. определить количественное содержание органической (нефтяной), минеральной части и воды. Далее следует определить групповой и если есть необходимость фракционный состав органической части и фазовый состав минеральной части. Рекомендация технологии переработки будет зависеть от процентного содержания и состава органической и минеральной части.

2. Если замазученный грунт состоит из большого содержания нефти и нефтепродуктов (более 30 мас.%) и они представлены легкими фракциями и парафинистыми углеводородами (парафинистые нефти месторождений Озен, Жетыбай, Кумколь) рекомендуется использовать технологии по извлечению углеводородной части горячим водяным паром с добавкой химических реагентов (деэмульгаторов) и в дальнейшем использовать органическую фазу по назначению.

3. Если замазученный грунт состоит из большого содержания нефти и нефтепродуктов (более 30 мас.%) и они представлены тяжелыми фракциями и высоким содержанием смол и асфальтенов (высоковязкие нефти месторождений Каражанбас, Каламкас) рекомендуется использовать технологии по окислению углеводородной части воздухом и в дальнейшем использовать полученную битумо-минеральную смесь для приготовления асфальтобетонных смесей. При этом минеральная часть грунта должна быть представлена песчаным материалом с низким содержанием глинистых частиц.

4. Если содержание органической части в замазученном грунте составляет от 10 до 30 мас. % наиболее рациональным способом очистки является использование активных сорбентов (отходы переработки сельскохозяйственных культур). Также одним из эффективных методов является использование замазученных грунтов с добавкой различных наполнителей для получения композиционных или строительных материалов.

5. При содержании нефти и нефтепродуктов в грунте до 10 мас. % оптимальным способом очистки является метод биоремедиации с использованием эффективных микроорганизмов-биодеструкторов. При этом необходимо обратить внимание на то, что некоторые микроорганизмы селективно действуют на углеводороды, т.е. они могут потреблять парафинистые углеводороды, оставляя при этом ароматические углеводороды, смолы и асфальтены без изменения.

6. Заключительной стадией очистки замазученных грунтов является фиторемедиация. Остатки нефти устраняют путем высева нефтестойких трав, активизирующих почвенную микрофлору.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смыков В.В., Смыков Ю.В., Ториков А.И. О проблеме утилизации нефтесодержащих отходов // Экологическая и промышленная безопасность. – 2005. - №3. – с. 30-33.
2. Якунин В.И., Ходяшев М.Б., Калинин Н.Ф. Комплекс по переработке нефтесодержащих отходов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. - № 8. – С. 37-42.
3. Предпатент РК №11860. Способ приготовления асфальтобетонной смеси и устройство для его осуществления/Мансуров З.А., Тулеутаев Б.К., Онгарбаев Е.К.Опубл.15.08.2002.Бюл. №8.
4. Предпатент РК № 17992. Способ получения окисленных битумов и устройство для его осуществления / Мансуров З.А., Тулеутаев Б.К., Тулешов А.К. Опубл. 15.11.2006. Бюл. № 11.
5. Гриценко А.И., Акопов Г.С., Максимов В.М. Экология. Нефть и газ. - М.: Наука, 1997. - 598 с.
6. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 208 с.
7. Колесниченко А.В., Марченко А.И., Побежимова Т.П., Зыкова В.В. Процессы биодegradации в нефтезагрязненных почвах. – М.: Промэкобезопасность, 2004. - 194 с.

РЕГУЛИРУЕМЫЙ СТАБИЛИЗАТОР НАПРЯЖЕНИЯ С ДВОЙНОЙ ЗАЩИТОЙ ОТ КРОТКОГО ЗАМЫКАНИЯ В НАГРУЗКЕ

Цель разработки: При разработке стабилизатора ставилась задача, используя широко распространенные детали, добиться максимальной надежности его работы, устойчивости к перегрузкам и коротким замыканиям (КЗ) в цепи нагрузки.

Назначение: Предлагаемый регулируемый стабилизатор напряжения предназначен для двойной защиты электронной аппаратуры от короткого замыкания.

Устройство работает следующим образом:

В описываемом стабилизаторе напряжения триинистор VS1 используется как в электронной, так и в электромагнитной системе защиты. Узел электронной защиты срабатывает, когда ток нагрузки создает на резисторе R4 падение напряжения, достаточное для открывания триинистора. т.е. когда разность напряжений между управляющим электродом и катодом триинистора достигает приблизительно 1В. Возникающий при этом отрицательный импульс напряжения через диод VD3 поступает на базу транзистора VT2 и практически закрывает его, следовательно, и транзистор VT2. Одновременно диод VD3 защищает транзистор VT1 от попадания на его базу положительного напряжения из анодной цепи триинистора.

Однако электронная система защиты все же не предохраняет полностью транзистор VT2 от теплового пробоя остаточным током, особенно если транзистор уже был разогрет в процессе работы или продолжительное время не нажимая кнопку SB1.

Для предотвращения теплового пробоя транзистора VT2 и служит электромагнитная система защиты, срабатывающая через несколько миллисекунд (зависит от используемого электромагнитного реле K1) после того, как триинистор VS1 откроется. Именно в этот момент срабатывает реле R1. Его контакты K1.1 замкнут (через резистор R5) базу транзистора VT2 на минусовый проводник источника питания, а контакты K1.2 включают светодиод HL1 - сигнализатор действия защиты.

После устранения причины перегрузки (или замыкания в цепях нагрузки) достаточно кратковременно нажать кнопку SB1, чтобы восстановить прежний режим работы блока питания, не отключая устройство от сети.

На вход стабилизатора падают от выпрямителя постоянное напряжение 40...44 В. Выходное стабилизированное напряжение от 0,2 до 28 В устанавливают резистором R2 и контролируют вольтметром PU1. Максимальный ток нагрузки — 2 А.

Детали стабилизатора [1], [2] смонтированы на плате из фольгированного стеклотекстолита и лицевой панели корпуса блока питания. Регулирующий транзистор VT2 установлен на теплоотводе — задней стенке прибора.

Переменный резистор R2 (6,8...15 кОм) любого типа с характеристикой А. Реле К 1 — РЭС9 (паспорт РС4.524.200) или другое с двумя группами контактов на переключение, срабатывающие при напряжении не более 30 В.

Резистор R4 несколько витков константанового, нихромового или манганинового провода, намотанного на корпус резистора МЛТ-1. Его сопротивление определяется значением тока выбранного предела срабатывания, что, и свою очередь, зависит от напряжения на управляющем электроде установленного триинистора, при котором этот ключ стабилизатора открывается. Так, например, если за максимальный ток срабатывания системы принять 2 А, а триинистор открывается при напряжении на управляющем электроде около 1 В, сопротивление резистора R4 должно быть (по закону Ома) близко к 0,5 Ома.

Более точно сопротивление резистора подгоняют под выбранный предел срабатывания защиты и таком порядке. К выходу стабилизатора подключают соединенные последовательно амперметр и проволочный переменный резистор сопротивлением 25...30 Ом, На вход стабилизатора подают соответствующее напряжение от выпрямителя и резистором R2 устанавливают напряжение 10... 15 В. Затем переменным резистором, выполняющим функцию эквивалента нагрузки, устанавливают по амперметру ток, равный 2 А, и подбором сопротивления резистора R4 добиваются срабатывания системы защиты.

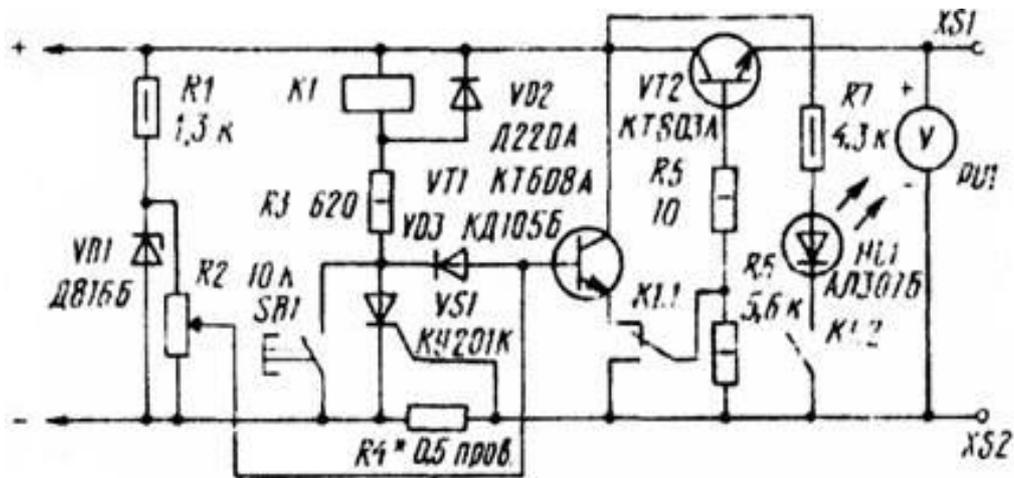


Рис. 1. Электрическая принципиальная схема стабилизатора

Иногда бывают обстоятельства, когда защищать приходится не только сам стабилизатор напряжения, но и активные элементы налаживаемого или питающегося от него устройства от перегрузки токами меньшего значения, например, 50 или 100 мА. На такие случаи в стабилизатор можно ввести ступенчатую систему защиты. Здесь резистор R4.1 первой ступени, рассчитанный на ток защиты 50 мА, включен стабилизатор постоянно, а параллельно ему переключателем SA1 подключают резисторы R4.2 - R4.5 четырех других ступеней: 100 мА, 500 мА, 1 А и 2 А.

Указанные на схеме сопротивления резисторов ориентировочные. Точнее рассчитать их можно, лишь зная напряжение открывания триистора, работающего в стабилизаторе. Измерить это напряжение можно так. Движок переменного резистора R2 установите в крайнее нижнее (по схеме) положение и подключите к нему проводник управляющего электрода триистора предварительно отпаяв его от правого (по схеме) вывода резистора R4.1. Затем включите питание и медленно увеличивайте резистором R2 напряжение на управляющем электроде триистора. В момент открывания триистора, о чем просигнализирует светодиод, измерьте вольтметром это напряжение.

Резисторы R4.2 - R4.5 монтируются непосредственно на контактах переключателя SA1.



Рис. 2. Внешний вид устройства

ЛИТЕРАТУРА

1. Горюнов, Н.Н. Справочник. Полупроводниковые приборы: транзисторы. М.: Энергоатомиздат. 1985 г.
2. Баюков, А.В. Справочник. Полупроводниковые приборы: диоды, тиристоры. М.: Энергоиздат. 1982 г.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕДОГЕОХИМИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АГРОЭКОСИСТЕМАХ БЕЛАРУСИ

Уровень химического загрязнения почв характеризует степень неблагоприятного воздействия экзогенных химических веществ на состояние окружающей природной среды. Важными показателями уровня загрязнения почв являются коэффициент концентрации химического вещества (K_c), который рассчитывался как отношение фактического содержания загрязняющего вещества в исследуемом объекте (K_i) в мг/кг к его фоновому содержанию (региональному кларку) и суммарный показатель загрязнения (Z_c), который характеризует эффект воздействия ассоциации химических элементов при полиэлементном загрязнении. По величине суммарного коэффициента загрязнения разработана оценочная шкала опасности загрязнения почв тяжелыми металлами. Загрязнение почв делится на четыре категории: допустимое – Z_c менее 16, умеренно опасное – 16–32, опасное – 32–128, чрезвычайно опасное – более 128 [1].

При определении суммарного уровня загрязнения почвенного покрова сельскохозяйственных угодий автором в диссертационной работе использованы показатели по девяти основным элементам-загрязнителям (Mn, Cu, Zn, Zr, Cr, Co, Sn, Pb и Ni). Суммарный показатель загрязнения определялся по формуле:

$$Z_c = (K_cMn + K_cCu + K_cZn + K_cZr + K_cCr + K_cCo + K_cSn + K_cPb + K_cNi) - \delta \quad (1)$$

где δ – производное, полученное от вычитания числа исследуемых химических элементов (в нашем случае 9) за минусом 1 [2].

По результатам поэлементного обследования элементарных участков, на которых размещались полевые, луговые и овощные агрофитоценозы, нами рассчитаны значения Z_c , а опасность загрязнения почв определена по оценочной шкале. К аномальным отнесены концентрации тяжелых металлов, которые в 1,5 раза и более превышают региональные кларки [3].

В результате проведенных исследований установлено, что почвенный покров постоянных пробных площадок 9 и 12, расположенных на дерново-подзолистой легкосуглинистой почве в непосредственной близости от Кузнечного завода тяжелых штамповок – предприятия машиностроительного комплекса с металлургическим производством, – относится по опасности загрязнения почвы к умеренной категории с наличием контрастной педогеохимической аномалии по Co. Чрезвычайно опасная степень загрязнения дерново-подзолистой почвы элементом Co отмечается на ППП 1, 2, 6, 9, 11, 12, 13, 15 и 17, сильная – на ППП 3, 4, 5, 7, 8, 10, 14 и 16 (рис. 1).

В экспериментах выявлено наличие точечной геохимической аномалии по Cu на ППП 17, где уровень загрязнения классифицируется как сильный. На ППП 9 и 10 степень загрязнения классифицируется как средняя. Повышенное содержание Cu и Sn в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве объясняется интенсивной сельскохозяйственной деятельностью на угодьях, расположенных в непосредственной близости от животноводческого комплекса «Барсуки» Смолевичского района. На прилегающие к комплексу земли в качестве органического удобрения вносилось повышенное количество навоза, кроме этого в севообороте активно применяются медь- и оловосодержащие минеральные удобрения.

По суммарному коэффициенту загрязнения гидроморфная торфяная почва низинного типа, на которой размещены исследуемые ППП, относится к опасной категории, причем территория ППП 20 по уровню загрязнения приближается к чрезвычайно опасному. При этом, на торфяной почве выявлено наличие контрастной педогеохимической аномалии по Co. На опытных участках ППП 20 и 22 обнаружено наличие точечной геохимической аномалии по Cr, Cu, Sn и Pb.

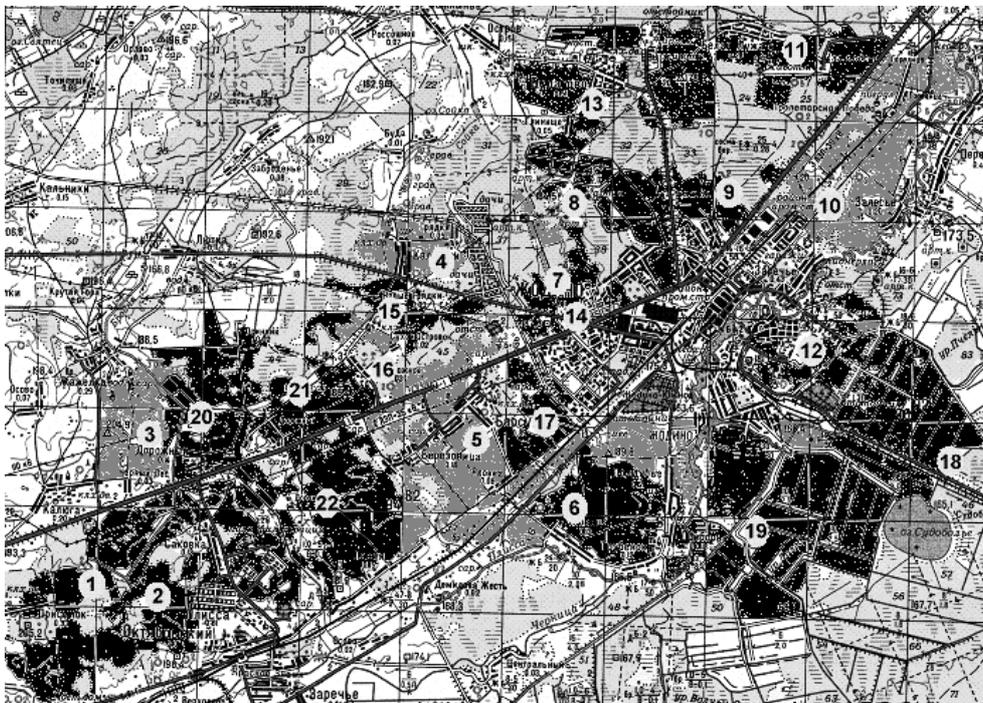


Рис. 1 – Карта-схема загрязнения почв Со

■ – чрезвычайно опасное ■ – сильное

Таким образом, проведенные исследования показали, что по степени загрязнения почв некоторыми тяжелыми металлами наиболее неблагоприятными в санитарно-гигиеническом отношении являются торфяно-болотные почвы, где в результате атмосферных выпадений поллютантов сформировалась низкоконтрастная педогеохимическая аномалия по Со, а также точечные геохимические аномалии по Cu, Sn, Pb и Cr с радиусом около 10 км.

В работах Л.В. Алешукина, выполненных в 1980 г., также отмечалось, что на расстоянии 1–5 км от города наблюдается несколько повышенное содержание тяжелых металлов в почве [4]. Поэтому им указывалось на необходимость учета ландшафтно-геохимических особенностей района исследований для оценки уровней содержания тяжелых металлов в почвах.

Необходимо обратить особое внимание исследователей и общественности на то, что в условиях снижения количества выбросов загрязняющих веществ в атмосферу за счет проведения природоохранных мероприятий на промышленных предприятиях, существенно возрастает вклад сельскохозяйственного производства, основанного на интенсивных технологиях ведения, в загрязнение сельскохозяйственных земель, поскольку интенсивные технологии выращивания культурных растений и содержания скота требуют применения высоких доз органических и минеральных удобрений, химических средств защиты на больших площадях, что приводит к существенному загрязнению именно сельскохозяйственных угодий. Промышленные же предприятия, которые являются хотя и крупными, но точечными источниками загрязнения, оказывают влияние лишь на прямой или трансграничный дополнительный приток тяжелых металлов и других загрязнителей [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция 2.1.7.11-12-5-2004. Гигиеническая оценка почвы населенных мест: утв. М-вом здравоохранения РБ. – Мн., 2004. – 39 с.
2. Мудрый, И.В. Эколого-гигиенические аспекты загрязнения почвы кадмием / И.В. Мудрый, Д.Н. Козлов, А.М. Кузнецов, И.И. Турковский, Н.Я. Янышева, И.А. Черниченко, Н.В. Баленко // Гигиена и санитария. – 2003. – № 1. – С. 32-35.
3. Матвеев, А.В. Геохимические особенности покровных отложений на территории Белорусского Полесья / А.В. Матвеев, В.Е. Бордон, Л.А. Нечипоренко // Литосфера. – 2007. – № 2 (27). – С. 147-153.
4. Алешукин, Л.В. К методике определения уровней содержания металлов в почвах территории, примыкающей к населенному пункту / Л.В. Алешукин // Тяжелые металлы в окружающей среде: матер. конф. / под ред. проф. В.В. Добровольского. – М.: Изд. МГУ, 1980. – С. 40–45.
5. Позняк, С.С. Экологическое состояние сельскохозяйственных земель в зоне воздействия крупных промышленных центров: монография / С.С. Позняк; МГЭУ им. А. Д. Сахарова. – Минск: МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2010. – 211 с.

*Руденко М.Ф.,
ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»;
Маринюк Б.Т.,
ФГУ «Московский государственный университет инженерной экологии»;
Шипулина Ю.В.,
ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»*

ПОДЪЕМ И ТРАНСПОРТИРОВКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БОЧКООБРАЗНЫХ ОБЪЕКТОВ С НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИЕЙ СО ДНА ВОДОЕМОВ

На дне морей и природных водоемов могут находиться оболочковые объекты (бочки, цистерны, ресивера, элементы аппаратов, затонувшие корпуса танкеров, больших и малых емкостей и т.д.), содержащих нефтяную продукцию и химические реагенты различного состава.

Важными являются участки Балтийского и Каспийского морей, где много находится под водой подобных объектов. Степень коррозионного износа таких предметов различна, однако для стандартных стальных бочек с толщиной стенки около трех миллиметров предел пребывания в морской воде малой солености не превышает 70 – 80 лет. Превышение времени пребывания оболочкового устройства сверх этого срока может привести к разрушению стенки оболочки и попаданию содержимого в прибрежную среду с опасностями загрязнения ее. Подводные течения могут распространить загрязнение по обширной территории, усложняя и удорожая работы по очистке водоема. Поэтому работы по очистке водоемов от донных загрязнений целесообразно вести на стадии сохранения герметичности оболочковых объектов. В связи с сильной изношенности стенки оболочки не представляется возможным механический захват, подъем и перевалку их для утилизации. Авторам статьи представляется возможным вместо механического захвата применить криозахват объекта или попросту примораживание объекта с последующим подъемом и удалением со дна водоема. Ключевым вопросом здесь может явиться выбор источника холода для осуществления процесса примораживания.

В качестве такого следует рассмотреть использование сжиженного азота, твердой углекислоты и машинного холода с системой промежуточного хладоснабжения.

Жидкий азот является криопродуктом, тоннажное производство которого организовано на специализированных установках по разделению воздуха с усиленным холодопроизводящим циклом на основе центробежных турбодетандеров [1]. На крупных воздухо-разделительных установках (ВРУ) низкого давления, предназначенных для получения технологического кислорода можно осуществлять отбор ограниченного количества жидкого азота (до двух тонн в сутки) без ущерба для работы технологического процесса. Сжиженный азот является инертной средой с весьма низкой температурой кипения при атмосферном давлении (-196 °С), он является не токсичным и не горючим [2], поэтому может рассматриваться как перспективный криоисточник для применения при ведении подводных работ в том числе и на больших глубинах. Газифицируя малую долю жидкости из резервуара-хранилища можно быстро повысить давление внутри его, тем самым обеспечив противодействие окружающей резервуар воды. Ограничений в подъеме давления практически не существует, соответственно можно погружать резервуар на километровую глубину. Таким образом, система получает полную автономность от надводной инфраструктуры. Схемное решение конструкции аппарата представлена на рисунке.

Современные системы хранения и транспортировки сжиженного азота позволяют вести доставку криопродукта в течение нескольких суток с минимальными потерями от испаряемости [3]. Тем не менее, основным препятствием для применения данного вещества для криозахвата объектов со дна водоемов является высокий удельный расход на единицу массы поднимаемого груза (от 3 до 7 литров) и высокая стоимость жидкого азота.

В этой связи, интересным представляется рассмотреть применение твердой углекислоты, стоимость которой существенно ниже. Твердая углекислота, как и сжиженный азот, является инертной средой, которая не оказывает вредного воздействия на окружающую среду. Температура сублимации диоксида из твердого состояния в газообразное -79°С при атмосферном давлении. Скрытая теплота сублимации при этом примерно в 3 раза выше, чем у сжиженного азота. Имея более высокую рабочую температуру твердая углекислота обеспечит меньшие темпы намораживания водного льда, по сравнению с сжиженным азотом, однако меньшая стоимость и более высокая доступность углекислоты (СО₂) позволяют рассматривать его как конкурентноспособным сжиженному азоту.

Системы пароконденсационных источников холода могут представлять интерес для ведения работ на мелководном шельфе с глубиной до 50 метров. В холодильных установках

парокомпрессионного типа можно рассчитывать на температуру кипения хладагента -40°C , так как более низкие температуры существенно усложняют схему, ее управление и регулирование подаваемой на объект холодильной мощности. Система охлаждения предполагает применение промежуточного хладоносителя и источников электроэнергии расположенных на судне обеспечения. По сравнению с двумя предыдущими криоисточниками, машинное охлаждение уступает по темпу намораживания водного льда, является более затратным по стоимости самого оборудования и его обслуживания. Машинное охлаждение может быть целесообразным для работы по объектам с массой в сотни килограмм затопленным на мелководье.

Из литературных источников известно, что водный лед является строительным материалом, который хорошо работает на сжатие. Предел прочности на сжатие у водного льда 1-7 МПа. Прочностные свойства льда зависят от температуры его образования и повышаются с понижением последней. Аналогичная зависимость прослеживается и для скорости роста толщины намораживаемого льда, которая увеличивается с понижением температуры стенки. Для плоской стенки, погруженной в пресную воду и охлаждаемой изнутри до криогенных температур, расчет толщины слоя намораживаемого льда L с учетом переменности теплофизических свойств может быть выполнен по соотношению [3]:

$$T_c = T_{\phi.n.} - T'\beta + \frac{(T')^2 \beta^2}{2 \cdot T_{\phi.n.}} - \frac{\rho \cdot 7,970 \cdot T_{\phi.n.}^2}{2 \cdot 615,34} \cdot \beta^3 \frac{T'}{2}$$

где $T' = \frac{\rho L \beta}{2\lambda} + \frac{\alpha_w (T_w - T_{\phi.n.}) \cdot \sqrt{\tau}}{\lambda}$; β - параметр роста толщины слоя льда L ; $L = \beta \cdot \sqrt{\tau}$; ρ - плотность льда, $\text{кг}/\text{м}^3$; λ - теплопроводность льда, $\text{Вт}/(\text{мК})$; α_w - коэффициент теплоотдачи от воды к поверхности намораживаемого льда, для условий расчета $\alpha_w = 270 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$; $T_w, T_{\phi.n.}$ - температура воды, омывающей лед, и температура фазового перехода воды при ее замерзании соответственно, $T_w = 285 \text{ К}$; $T_{\phi.n.} = 273 \text{ К}$; T_c - температура теплопередающей стенки, $T_c = 77 \text{ К}$. На рисунке представлена расчетная зависимость роста толщины слоя водного льда L от времени с учетом и без учета зависимости его теплофизических свойств от температуры.

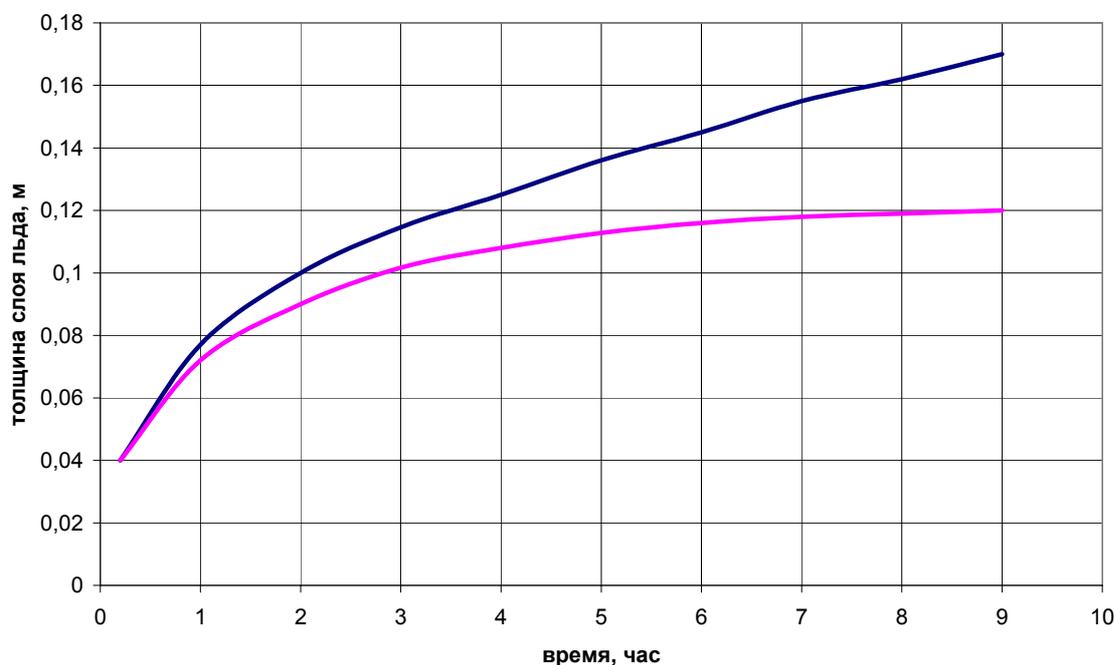


Рис. 1. Зависимость толщины слоя льда от времени

Как следует из представленного графика, применение сжиженного азота позволяет наморозить массив из водного льда 150 мм толщины за 5 часов [5].

Хранение сжиженного азота на судне можно осуществлять в танках-резервуарах с вакуумной теплоизоляцией с минимальными потерями от испарения. Резервуары с совершенной теплоизоляцией требуют минимальных переделок, обеспечивающих погружение их на требуемую глубину.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архаров, А.М. Криогенные системы: Учебник для студентов вузов по специальности «Техника и физика низких температур» в 2 т. Т.1. Основы теории расчета / А.М.Архаров., И.В.Марфенина, Е.И.Микулин – 3-е изд., перераб. и доп. - М.:Машиностроение, 1996. – 576 с.
2. Богданов, С.Н. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ: Справ./ С.Н. Богданов, С.И.Бурцев, О.П.Иванов, А.В.Куприянова/ Под.ред.С.Н.Богданова. 4-е изд., перераб. и доп. – СПб.: СПбГАХПТ, 1999. – 320с.
3. Маринюк, Б.Т. Теплообменные аппараты ТНТ. Конструктивные схемы и расчет. – М.: Энергоатомиздат, 2009 – 200с.
4. Маринюк, Б.Т. Вакуумно-холодильные испарительные установки, теплообменники и газификаторы техники низких температур – М.: Энергоатомиздат, 2003 – 208с
5. Маринюк, Б.Т. Низкотемпературные технологии предотвращения аварийных выбросов нефти и газа при подводной добыче сырья на шельфе водоемов / Б.Т. Маринюк, М.Ф. Руденко, С.И. Бажинов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2011. – №3. – С.16-17.

Сагдеев А.А.,

*Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»;*

Сагдеева Г.С.,

*Нижекамский институт информационных
технологий и телекоммуникаций
Казанского национального технического
университета им. А. Н. Туполева - КАИ*

УТИЛИЗАЦИЯ ОРГТЕХНИКИ - ВЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ИЛИ НЕОБХОДИМОСТЬ

Одна из важных экологических проблем города - удаление твердых бытовых отходов. В среднем на одного жителя города накапливается около 200 кг мусора в год. Эта проблема в разных странах решается по-разному:

- во времена СССР у нас бытовые отходы разделялись на мусор (куда порой поступали все отходы), пищевые отходы, макулатура, металлолом, тряпье, стекло. В основном, весь мусор вывозился на свалки;

- современных цивилизованных странах происходит довольно сильное разделение мусора с целью максимально большей его утилизации и вторичного использования. Кроме вышеназванных компонентов, отдельно собираются пластиковые изделия и др. продукция из углеводородного сырья. Существуют пункты приема старой мебели, автомобилей, бытовой аппаратуры и техники, одежды. Существует мнение, что уровень цивилизации общества определяется его отношением к утилизации отходов.

Неотъемлемой частью нашей жизни стал технический прогресс. Количество окружающей нас электроники растет по экспоненте, однако с появлением новых, более совершенных устройств неизбежно встает проблема утилизации устаревшего оборудования. Хотим мы того или нет, человечество находится в постоянной зависимости от процесса модернизации и замены электронной техники. Производство офисного оборудования, компьютеров и мобильных устройств с каждым годом стремительно увеличивается. Однако есть у прогресса и неприглядная сторона – устаревшую и вышедшую из строя аппаратуру необходимо куда-то девать – возникает понятие «электронный мусор», и о его объемах можно только догадываться. В отличие от органических отходов, техногенный мусор невозможно утилизировать, используя природные процессы регенерации. Более того, учитывая присутствие во многих компонентах тяжелых металлов и ядовитых веществ, сжигать его подобно бытовым отходам тоже нельзя. Переработка устаревшей электроники требует значительных усилий и представляет собой немалую проблему. Игнорировать ее невозможно, потому что она несет серьезную угрозу для экологии. Впервые об организации обязательной системы переработки офисной техники в мире задумались ещё в начале 90-х годов прошлого столетия.

Так, во многих Европейских странах, а также в США, Канаде и Австралии утилизация компьютеров действует уже несколько десятков лет. За это время она доказала свою эффективность и самоокупаемость. Законодательство этих стран поощряет создание инициатив, и всесторонне защищает интересы участников подобных проектов. Например, в США в целях расширения

программ по утилизации ПК, известная компания Dell, являющаяся одним из лидеров среди производителей техники, одной из первых инициировала предоставление специальных грантов городам для организации пунктов переработки. Изначально утилизация оргтехники практически полностью оплачивалась компанией, кроме расходов по доставке. В дальнейшем была установлена минимальная цена за переработку ПК – 15 долларов (около 450 рублей РФ) США за единицу техники.

Японский гигант – корпорация Sony успешно внедрила проект по сбору и переработке устаревших моделей компьютеров и офисной техники собственного производства. По всей стране действует единая служба по сбору и перевозке ПК. При чем, основной акцент сделан на минимальной стоимости, которая в среднем составляет 30 долларов США. Примерно столько же выкладывают немцы за переработку персонального компьютера, пришедшего в негодность. Сегодня по средним статистическим данным на каждого жителя Германии приходится по 16 кг «электронного мусора». Это притом, что рынок пополняется новыми моделями каждые полгода.

Новые требования Европейского союза по утилизации техники подтолкнули концерн Siemens и японскую компанию Fujitsu к созданию совместного предприятия по переработке «электронных отходов». Целую сеть аналогичных предприятий планируется возвести не только в Германии, но и в городах Франции, Великобритании и некоторых странах Скандинавии. Таким образом, руководители компаний-производителей, намереваются не только улучшить ситуацию с экологией, создать дополнительные рабочие места, но и значительно повысить спрос на производимый товар.

На первом месте – экология. Это главный приоритет, во имя которого издаются соответствующие законы, следовать которым обязаны все без исключения – от мега-корпораций до провинциальных маленьких организаций. В их обязанности входит не только доставка изношенного оборудования, но и оплата за процесс его утилизации. Люди успели оценить достоинства данных программ. Они понимают, что оплаченные ими суммы направлены на пользу обществу, в котором они же и живут.

Даже по самым приблизительным оценкам в РФ в 2001г. было завезено более 10 млн единиц персональной и оргтехники общей массой свыше 400 тыс. т и еще порядка 20 млн мобильных телефонов (около 2400 т). Причем у современной электроники есть своя специфика – она в гораздо большей степени состоит из неликвидных материалов. Так, один компьютер в комплекте с монитором ориентировочно содержит от 10 до 20 кг стекла, 3 кг АБС-пластика, примерно столько же черных металлов, по 200 г меди и алюминия, всего 1 г серебра и не более 10 мг золота. То есть в основном речь идет о материалах, вторичное использование которых невозможно, и потому стоимость переработки значительно превышает стоимость получаемых металлов. Отдельную проблему утилизации представляют кинескопы мониторов – из-за содержания ядовитых веществ их нельзя даже разобрать – как и ядерные отходы, их следует только хоронить в специальных могильниках. То же самое относится и к батареям питания и аккумуляторам, содержащим такие металлы, как свинец, кадмий, цинк и никель.

Обратимся к мировому опыту утилизации. В Германии ежегодно выбрасывается 2,2 млн компьютеров, принтеров и мониторов. Среднестатистический немец полностью или частично обновляет свой ПК каждые 2–3 года и платит за утилизацию старого (в зависимости от модели) от 15 до 30 евро.

Ситуация должна кардинально измениться с принятием Европейским Союзом новых правил утилизации электроники. С 2005 г. все производители обязаны бесплатно принимать свою продукцию на переработку. Сейчас так происходит в Германии с батарейками: выбрасывать их в контейнер с общим мусором запрещено, но можно сдать в любой магазин по продаже электроники. По данным экспертов, на каждого жителя Евросоюза приходится ежегодно по 14 кг «электронного мусора», а в Германии этот показатель достигает 16 кг. Переработка ПК улучшит экологическую обстановку и будет способствовать увеличению спроса на новые модели.

В нашем государстве, в отличие от индустриально развитых стран, проблема переработки электронного мусора практически пущена на самотек – утилизация устаревшей техники является заботой исключительно ее владельцев, поэтому чаще всего оборудование заканчивает свои дни на свалке.

Если пойти законным путем, Лицензию на утилизацию отходов, содержащих драгоценные металлы, выдает Министерство финансов, цветные и черные – Министерство промышленной политики, а полимеры и ядовитые материалы – Министерство экологии и природных ресурсов. Но, как мы уже выяснили, персональные компьютеры содержат все эти вещества. Поэтому в их отношении действует такой порядок: оборудование необходимо сдать предприятию, имеющему разрешение на работу с драгоценными металлами. Там осуществляются разборка техники и сортировка материалов, которые затем передаются компаниям, на законных основаниях занимающимся переработкой определенного

вида отходов. Процесс утилизации в РФ слишком запутанный и сложный, но именно таков официальный порядок утилизации персональной и оргтехники, и у компаний, желающих избежать конфликтов с действующим законодательством, других возможностей списать устаревшую электронику нет. В настоящее время эта проблема, судя по всему, не беспокоит ни государство, ни большую часть населения. Конечно, и «электронного мусора» у нас относительно мало, но экологию он в любом случае не улучшает.

Утилизация устаревшей офисной техники требует денег, однако такие расходы неизбежны. В силах же законодательных органов сделать этот процесс по возможности простым и эффективным. При разумной организации переработка «электронного мусора» может стать экономически выгодной деятельностью и способствовать созданию дополнительных рабочих мест.

ЛИТЕРАТУРА

1. http://elport.ru/articles/utilizatsiya_orgtehniki_utilizatsiya_kompyuterov

Салахутдинов Р.Р.,

Закиров М.А.,

*Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЕРМЕТИЧНЫХ НАСОСОВ С МАГНИТНОЙ МУФТОЙ

Современные требования к технологической и экологической безопасности при использовании насосного оборудования привели к росту во всех технически развитых странах производства и внедрения герметичных насосов. Сегодня с их помощью перекачивают токсичные, радиоактивные, обособенные, взрыво- и пожароопасные жидкости, рабочие среды в замкнутых системах, например, в системах охлаждения. Повышение надежности и ресурса эксплуатации, снижение цен на герметичные насосы позволяет широко применять их в автоматизированных необслуживаемых устройствах - в модульных котельных, насосных станциях и т. п.

Наиболее распространённые типы герметичных насосов: со встроенным электродвигателем и с экранированной муфтой на постоянных магнитах, их устройство довольно подробно описаны в литературе [1]. Насосы со встроенным электроприводом больше распространены в различных отраслях, они начали производиться и применяться раньше насосов с магнитной муфтой. Опыт эксплуатации и диапазон их применения весьма широк.

Насосы с магнитной муфтой более "молоды". Диапазон их применимости по температуре и давлению жидкости, наличию в ней твердых частиц и стойкости к химическому воздействию постоянно расширяется. Особый интерес промышленности именно к этому типу насосов объясняется тем, что заложенные в них конструктивно-технологические решения позволили избавиться от некоторых недостатков, присущих насосам со встроенным электродвигателем. Основные преимущества насосных агрегатов с магнитной муфтой:

- применение электродвигателей общепромышленного исполнения (обычных или взрывозащищенных) позволяет решать вопросы ремонта и замены привода без демонтажа насоса;
- обеспечение взрывобезопасности насоса в случае разрушения герметизирующего стакана;
- возможность большей унификации насосов с разными параметрами;
- высокая экономичность эксплуатации.

Для некоторых сред (вода, масла и т.п.) возможно использование шарико- или роликоподшипников в качестве опор внутреннего ротора с охлаждением их рабочей жидкостью. Однако во всех известных конструкциях применяются более универсальные опоры скольжения из графитовых или керамических материалов. В силу своей специфики опоры скольжения являются элементом конструкции, определяющим работоспособность всего агрегата. При отсутствии охлаждающей жидкости они перегреваются и подвергаются термическому разрушению, в насосе с полимерной проточной частью оплавливают прилегающие полимерные детали. У малорасходных насосов вскипание охладителя в подшипниках приводит к кавитации, срыву подачи или пульсациям напора. Подшипники скольжения очень чувствительны к наличию в жидкости твердых частиц, кристаллизующихся или осаждаемых включений. Поэтому применяют очищение охлаждающей жидкости как внутренними, так и внешними фильтрами, подачу чистой технологической жидкости извне. В связи с высокой хрупкостью керамические элементы подшипников для компенсации

ударных и вибрационных воздействий иногда устанавливаются со специальными демпфирующими устройствами.

Опыт применения герметичного насоса с магнитной муфтой на предприятии НПЗ ОАО «ТАИФ–НК» показал высокую экономичность эксплуатации, надежность, возможность ремонта и замены привода без демонтажа насоса, а так же привод и насос не нуждаются в окончательной центровке.

Несмотря на более высокую по сравнению с обычными насосами стоимость, агрегаты с магнитной муфтой позволяют экономить средства потребителей при правильной длительной эксплуатации. По экспертным оценкам в течение пяти лет суммарные расходы на эксплуатацию насосов разных типов выравниваются. В связи с низкими расходами на ремонт и обеспечение экологических требований при сроках службы более 5 лет герметичные насосы опережают по экономичности все другие типы насосов.

В настоящее время уже можно прогнозировать применение насосов с магнитной муфтой в таких областях, как перекачивание горячих нефтепродуктов с высоким давлением. Герметичные насосы нового поколения способны заменить химически стойкое насосное оборудование во многих случаях. Однако из-за низкой эксплуатационной культуры многие российские предприятия настороженно относятся к насосам с магнитной муфтой. Связано это с особенностями конструкции насосов и с неотработанностью некоторых вопросов применения их в жестких условиях эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров Б. С. Магнитный привод для центробежных насосов//Химическое и нефтяное машиностроение. 1998. – С. 33-38.

*Сахаутдинов Р.Р.,
Валеев Р.Ш.,
ОАО «ТАНЕКО»*

РАЗРАБОТКА СПОСОБА РЕКУПЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОЙ ЗАГРУЗКИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТА

Отходы производства и потребления, образующиеся в результате эксплуатации объектов нефтеперерабатывающей промышленности, являются одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды.

В общей проблеме образования отходов нефтеперерабатывающих производств утилизации, рециклинга отходов представляется наиболее актуальным аспектом [1].

Одним из тоннажных отходов «Комплекса НП и НХЗ» ОАО «ТАНЕКО» являются отходы цеолит содержащих пород установки производства азота в виде гранулированного цеолита NaX-БКО-А ТУ2163-004-2174510-2004, NaA-БС ТУ2163-109-05766575-2003. Так, на установке производства азота с адсорберов АП201/1, АП202/1 каждые 5 лет образуется около 40,4 тонн отхода гранулированного цеолита NaX-БКО-А ТУ2163-004-2174510-2004, а с адсорберов ОВН 125-1,0-65 образуется около 5,5 тонн отхода гранулированного цеолита NaA-БС ТУ2163-109-05766575-2003.

Таким образом, имеет место образование около 46 тонн отходов отработанного адсорбента. Согласно ГОСТ 12.1.007 данный отход цеолита относится к III классу опасности (умеренно опасное вещество) “Ф”. ПДК в воздухе рабочей зоны — 2 мг/м³ по ГОСТ 12.1.005.

В соответствии с решениями рабочей документации №2082-264261-1106-00-4-ТТ отработанный цеолит подлежит направлению для дальнейшей ликвидации в соответствии с требованиями СанПиН 2.1.7.1322-03, на полигонах промышленных отходов или в месте согласованном с местными природоохранными и санитарными органами.

Для обеспечения повышения экологической чистоты производства ОАО «ТАНЕКО» была выполнена научно-изыскательская работа по поиску способа утилизации образующегося отхода цеха «Получения азота и сжатого воздуха» (тит. 026, 080) в составе такой материалоемкой отрасли как строительная индустрия.

С этой целью в состав строительного гипса вводили обработанный механоактивацией до удельной поверхности 300-500 м²/кг гранулированный цеолит. В ходе эксперимента дозировку цеолита выполняли в количестве 5-20 %. Установлено, что при введении ее в состав строительного гипса, происходит снижение водопотребности вяжущего с 58 % (контрольный состав) до 49 %, при введении 20 % цеолита (рис.1). Выявлено замедление

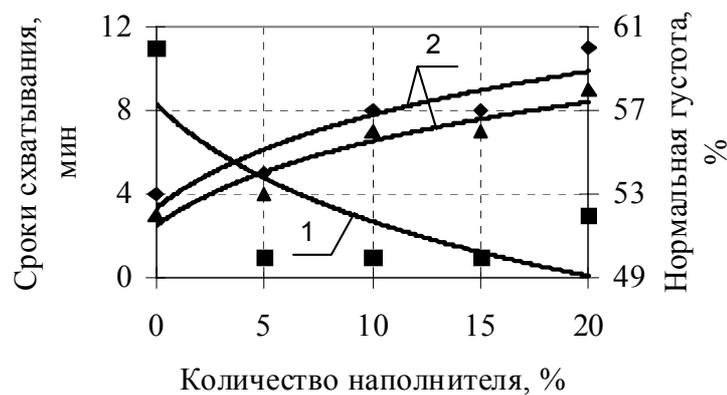
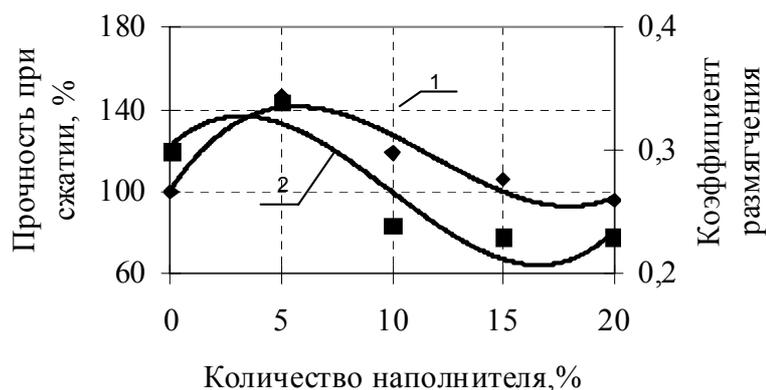


Рис. 1. Изменение водопотребности и сроков схватывания гипсового вяжущего при введении цеолита: 1-нормальная плотность, 2-начало и конец схватывания

сроков схватывания гипсового теста с 3 мин. (контрольный состав, без добавки) до 9 мин., при введении до 20% наполнителя (рис. 1), что позволяет говорить о небольшом пластифицирующем эффекте тонкомолотого наполнителя.

При этом введение 5-15 % цеолита способствует повышению прочности гипсового камня на 27, 19 и 6% при введении 5, 10 и 15 % муки соответственно (рис. 2). Однако, несмотря на повышение плотности значительного улучшения водостойкости гипсового камня не наблюдается, что связано с увеличением доли открытых пор в общей структуре пористости.

Рис. 2. Изменение предела прочности при сжатии (28 суток) и водостойкости гипсового



камня при введении цеолита: 1- предел прочности при сжатии, 2- коэффициент размягчения

Анализ полученных результатов научно-исследовательской деятельности позволил выявить следующие результаты:

- введение в состав строительного гипса тонкомолотой цеолита оказывает влияние на его физико-технические свойства: наблюдается снижение водопотребности вяжущего и некоторое замедление сроков схватывания, что позволяет говорить о небольшом пластифицирующем эффекте от введения тонкомолотого наполнителя;

- введение в состав строительного гипса 5, 10 и 15 % цеолита позволяет повысить прочность гипсового камня на 47, 19 и 6 % соответственно.

- максимальное количество цеолита, при котором не наблюдается снижения прочности гипсового камня ниже контрольных значений (гипсовое вяжущее без добавки) составляет 15 %.

Результат проведенных исследований позволяет сделать вывод, что применение данного отхода в составе сухих гипсовых отделочных композиций может стать одним из способов, позволяющим решить проблему рекуперации и накопления отработанных цеолитсодержащих пород, а следовательно:

- снизить экологический ущерб в ходе эксплуатации окружающей среде региона от производственной деятельности, путем прекращения захламления территории полигона;

- снизить экологические затраты предприятия, ориентировочно на 0,1 млн. руб., за образование и размещение отхода 3-го класса опасности или отказа от услуг оператора по приемке данного отхода;

- снизить себестоимость строительного материала для потенциальных производителей сухих строительных смесей - использующих данный наполнитель – отход производства, а следовательно повысить его экономическую эффективность;

- повысить качество строительного материала при снижении естественных сырьевых затрат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валеев Р.Ш. Утилизация шламовых отходов теплоэнергетических централей при производстве строительных материалов / Р.Ш. Валеев, И.Г. Шайхиев // Экология и промышленность России. – 2010. – № 2. – С. 28-29.

Свиньякова Т.Е.,

Усманова З.М.,

ГБОУ СПО «Нижекамский нефтехимический колледж»

ВЛИЯНИЕ ГРАДООБРАЗУЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ЭКОЛОГИЮ ГОРОДА НИЖНЕКАМСКА

Цели: проанализировать экологическое состояние окружающей среды и местности; выявить причины загрязнения окружающей среды; показать вклад градообразующих предприятий в экологическое оздоровление окружающей среды.

Объект исследования: различные зоны местности г. Нижнекамска, природоохранная деятельность ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Предмет исследования: снег, воздух.

Гипотеза: влияние техногенной обстановки на состояние химического состава воздуха и талых вод.

Мы живем не в изолированном от мира государстве, а наши собственные наблюдения говорят о напряженности экологической ситуации в городе.

Строительство новых заводов и введение в эксплуатацию современных производств не могут не волновать умы горожан, обеспокоенных, прежде всего, состоянием здоровья. Экологи также уверены, что при этом во много раз возрастает антропогенная нагрузка на людей и на окружающую среду.

Экологические проблемы городов практически везде одинаковы. Поэтому мы решили заняться не проблемой лондонских смогов, а проблемами нашего города Нижнекамска.

В непосредственной близости с нашим городом расположены такие гиганты – промышленные предприятия, как ОАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Шинный завод», Нефтеперерабатывающий завод, город насыщен автодорогами, электрической транспортной сетью.

Со слов заместителя председателя постоянной комиссии по экологии Совета муниципального района Венеры Рахимовой «У нас по-прежнему сохраняется «напряженная обстановка из-за выбросов в атмосферу».

Наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха г.Нижнекамска проводятся Набережночелнинским отделением комплексной лаборатории по мониторингу окружающей среды, лабораторией Федерального Государственного Управления Здравоохранения г. Нижнекамска и Нижнекамского района и санитарно-промышленной лабораторией ОАО «Нижнекамскнефтехим».

В представленной таблице 1 можно увидеть данные отобранных и проанализированных проб атмосферного воздуха по некоторым загрязняющим веществам.

Таблица 1 - Состояние атмосферного воздуха г. Нижнекамска

Годы	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Количество отобранных проб	6300	8046	8619	7770	19513	16916	14538
Превышение ПДК, из них:	271, (4,2%)	229 (2,8%)	55 (1,8%)	270 (3,4%)	117 (0,6%)	101 (0,6%)	169 (1,1%)
- по двуокиси азота	171	72	3	44	2	8	2
- по формальдегиду	81	141	45	55	64	81	135
- по сероводороду	11	1	7	-	3	1	-
- по фенолу	8	-	-	171	28	10	17
- по окиси азота	-	-	-	-	-	-	-

Таким образом, данные таблицы свидетельствуют о том, что в целом уровень загрязнения атмосферного воздуха высокий. Особенно отмечается увеличение загрязнения формальдегидом.

По словам главного врача кожно-венерологического диспансера Александра Карпова, у нас «орудуют» бензопирен и фенол. Первый способствует развитию злокачественных опухолей, а второй безжалостно бьет по слизистой оболочке и коже.

Не первый год проблемой номер один для нижекамцев остается качество питьевой воды. В настоящее время в г. Нижнекамске и Нижнекамском районе обеспечение населения доброкачественной питьевой водой остается неудовлетворительным, что можно увидеть по данным таблицы 2.

Таблица 2 - Удельный вес неудовлетворительных проб питьевой воды из городского водопровода

Годы	Микробиологические показатели (%)	Санитарно- химические показатели (%)
2004	6,62	49,60
2005	4,86	19,95
2006	4,7	18,9
2007	4	25,8
2008	6,40	24
2009	3,3	17
2010	2,07	30,06

Как свидетельствует таблица, по сравнению с предыдущими годами, количество неудовлетворительных проб воды по микробиологическим показателям и по микробиологическим показателям и санитарно- химическому составу заметно снизилось. Но эти цифры остаются довольно высокими и не позволяют сказать, что вода, которую мы употребляем, не является источником кишечных инфекций для населения.

По микробиологическим показателям регистрируется в пробах общие и термотолерантные колиформные бактерии. По санитарно – химическим показателям отмечается повышение нормативных значений по мутности и цветности, остаточному хлору.

Виновником местных бед часто называют ОАО «Нижнекамскнефтехим», на что представители предприятия отвечают следующим образом:

«Согласно некоторым исследованиям специалистов, оказывается, далеко не во всех грехах следует винить акционерное общество, во многих случаях предприятие остается в стороне. По данным следует, что основным источником загрязнения является автотранспорт, хотя валовые выбросы от автотранспорта меньше чем с промышленных предприятий. Подтверждением тому служит и тот факт, что загрязненность в Набережных Челнах находится на том же уровне, что и Нижнекамске, хотя в соседнем городе объеме выбросов от производственных компаний в 4 раза меньше, чем в Нижнекамске».

Мы провели свои небольшие лабораторные исследования:

Наиболее информативным и удобным индикатором загрязнений природной среды является химический состав снега.

Образцы снега мы взяли для сравнения в лесу (проба № 1), у автострады (проба № 2), у промышленного объекта – точнее в районе ОАО «Нижнекамскнефтехим»: (проба №3).

Снег растопили и в снеговых водах определили рН и химический состав.

Метод 1. Определение рН воды.

Очень просто определяется величина рН талых вод при помощи универсальной индикаторной бумаги. Полоску индикаторной бумаги опускают в пробу и сравнивают окраску намоченного участка со шкалой, которая прилагается к набору полосок. На шкале обозначены значения рН растворов, соответствующих возникшей окраске.

Информативным является показатель величиной рН снеговых вод. В обычном незагрязненном состоянии он изменяется от 6,8 до 7,0 – что показали результаты первой пробы, взятой в лесу.

Вдоль автомобильных трасс, в местах выбросов промышленного предприятия продуктов сгорания с преобладанием оксидов серы, азота, углерода рН снегового покрова уменьшается, свидетельствуя о кислотности осадков – результаты проб, взятых вдоль автострады и в районе ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Метод 2. Экспресс-метод определения хлоридов в воде.

К 5 мл исследуемой воды добавить 2-3 капли 30%-ной азотной кислоты и 3 капли 10% - ого раствора нитрата серебра. Слабая муть указывает на то, что хлоридов в воде содержится 1-10 мг/л;

хлопья, оседающие не сразу, - 50-100 мг/л, большой объемистый осадок – более 100 мг/л. Предельно-допустимая концентрация для хлоридов-5-10 мг/л.

Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3- Результаты лабораторных исследований

№ пробы	Результаты		
	рН	Содержание хлоридов мг/л.	Мутность
1 (лес)	6,8-7,0	7	Слабая муть
2 (автострада)	2,0-3,0	97	Большой объемистый осадок
3 (ОАО «Нефтехимик»)	2,5-3,0	102	Большой объемистый осадок

Таким образом, наши исследования частично доказали правоту нефтехимиков, т.е. автотранспорт так же является одним из главных источников загрязнения окружающей среды.

Как влияет загрязнение окружающей среды на здоровье населения?

Загрязнение воздуха влечет за собой рост заболеваний органов дыхания, онкологических заболеваний, снижение иммунитета организма.

Употребление некачественной воды привело к росту числа болезней мочеполовой системы. У населения отмечается высокий уровень поражения зубов кариесом.

Особую тревогу вызывает тенденция роста детских болезней.

После столицы мы имеем самый высокий показатель по врожденным аномалиям. Возросли и аллергические заболевания. Общая суммарная минерализация воды оказывает влияние на секретную деятельность желудка.

Практически все негативные показатели, так или иначе, связаны с недостаточностью природоохранных мероприятий.

Вопросы экологии и снижения техногенной нагрузки на окружающую среду являются одной из приоритетных задач администрации города и района. В последнее время все больше внимания уделяется проведению природоохранных мероприятий в городе и районе.

Затраты на выполнение мероприятий по охране атмосферного воздуха предприятиями Нижнекамского промышленного узла составили более 1 млн. рублей, предотвращенный ущерб от выполнения мероприятий составил более 13 млн. рублей. В целях обеспечения экологической безопасности и обеспечения устойчивого развития с учетом ее перспектив развития до 2012 года в 2007 году разработана новая экологическая программа на 2007 – 2015 годы.

Программой предусмотрены выполнение таких важных мероприятий как снижение расходов ресурсов, применение более надежного оборудования, модернизация системы управления технологическими процессами, строительство реконструкция природоохранных объектов. Благодаря реализации намеченной программы будет достигнуто существенное снижение экологических издержек компании, что представлено в таб.3.

Таблица 4 – Снижение экологических издержек компании

Статьи экономии	Единицы измерения	Показатели экономии
Выбросы в атмосферу	т	6400
Расход речной воды	куб. м.	1,5 0000000
Электроэнергия	кВт. Ч	414000000
Топливо	т	3500

И сегодня, являясь крупным производителем нефтехимической продукции, ОАО «Нижнекамскнефтехим» соответствует современным требованиям безопасности

Ожидаемые затраты на реализацию экологической программы представлены в таб.5.

Таблица 5 – Ожидаемые затраты на реализацию экологической программы

Статьи экологической программы	Ожидаемые затраты, млрд., рублей
Повышение экологической эффективности производства	2,8
Реализация и строительство новых природоохранных объектов	1,81
Совершенствование мониторинга, профилактические мероприятия	650

Решать серьёзные проблемы без научной поддержки в настоящий момент практически невозможно. Благодаря успешно проведённым исследованиям решены такие сложные задачи как ингибирование оборотной воды, обезвреживание сернисто-щелочных стоков, очистка высоконагруженных стоков, производство окиси пропилена со стиролом, очистка выбросов производства полиэфиров, успешно ведутся исследования по разработке технологии обезвреживания осадков сточных вод.

Главным событием 2007 года для населения города стал ввод в эксплуатацию станции очистки воды. На станции используется уникальная система водоочистки, предложенная московским институтом «Союзводоканалпроект».

В нее заложены самые современные системы полной очистки воды, применяемые сегодня в отечественной и мировой практике: с использованием озонирования, ультрафиолетовых лучей, угольных фильтров и кварцевого песка.

Таким образом, мы сделали вывод, что и транспорт, и крупные промышленные предприятия города оказывают отрицательное влияние на экологическое состояние окружающей среды города. Хотя предприятия имеют большой вклад в экологическое оздоровление, ситуация в городе остается напряженной. Это объясняется тем, что они увеличиваются в масштабах, появляются новые другие предприятия (например, «ТАНЕКО») нагрузка на окружающую среду все больше увеличивается, и это требует более пристального внимания к нашему городу и объединение всех усилий.

Султанова Л.Г.,

Гарайшина Э.Г.,

*Нижекамский химико-технологический институт
(филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ»*

СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Вопрос очищения питьевой воды стоит очень остро, поэтому при содействии ОАО «НКНХ», Минземимущества РТ, исполкома города, ОАО «Татнефть» было принято решение о строительстве станции глубокой очистки воды. Был проведен сравнительный анализ питьевой воды в Нижнекамске и Набережных Челнах. В настоящее время существует множество способов очистки воды. Способы очистки делятся на: механические, физико – химические, биохимические.

На примере Нижнекамской станции очистки воды рассмотрим процесс глубокой очистки речной воды. Речная вода 2 водоводами поступает на установку обеззараживания воды ультрафиолетовым излучением. Установка предназначена для обеззараживания воды за счет воздействия на микроорганизмы бактерицидного УФ излучения, длиной волны 254 нм. Инактивация микроорганизмов происходит за счет сообщения им летальной дозы УФ облучения. Далее после УФО, дополнительно обеззараживается первичным хлорированием (концентрация хлора 1-2 мг/л). Затем вода обрабатывается угольной пульпой для создания дополнительного барьера при загрязнении нефтепродуктами и другими пахучими продуктами. Для получения хозпитьевой воды в исходную, поступающую в смесители, предусмотрен ввод следующих реагентов:

- сульфат алюминия (для коагулирования)
- полиакриламид (для интенсификации процесса коагулирования)

Реагентное хозяйство состоит из отделения коагулянта, полиакриламида. Кремнефтористого натрия, активированного угля и воздуходувки.

Хозпитьевая вода подается в город насосами 20 НДС по трубопроводам Ду 1000 мм. Кроме того, в насосной станции установлена группа насосов марки 2Д2000-21 подающих воду на промывку скорых и угольных фильтров. Также в насосной установлены приемные резервуары для перекачки воды после отстойников на скорые фильтры насосами марки FLYCT.

В фильтры вода поступает снизу вверх в 16 параллельно соединенных скорых фильтров. Осветленная вода проходит слой песка, собирается через дырчатые трубы распределительной системы в коллектор, оттуда отводится на угольные фильтры, перекачиваясь насосами. Скорость фильтрации составляет – 7 м/час. Эта скорость должна сохраняться постоянно, в течении всего цикла работы фильтра до промывки. Угольные фильтры применяются для повышения глубины очистки воды от антропогенных неорганических и органических загрязнений, а также для удаления продуктов хлорирования и озонирования на заключительном этапе обработки воды. Наряду с этим повышается надежность работы водоочистной станции в целом и гарантируется требуемое качество питьевой воды. Далее вода проходит через слой угля. При выходе воды из здания угольных фильтров

происходит фторирование фильтрованной воды. Для этого в отводящий трубопровод врезается трубопровод ПНД 32 Т-подающий готовый раствор с кремнефтористым натрием. Для обеззараживания фильтрованной воды используется хлорная вода, которая подается по трубопроводу Ду 125 мм в трубопровод фильтрованной воды перед резервуаром хозяйственной воды. Вода из резервуаров хозяйственной воды забирается по трубопроводам Ду 1000 мм и подается насосами 20 НДС насосной станции третьего водоподъема потребителям.

Рассмотрим технологию очистки воды в г. Набережные Челны.

Станция очистки воды предназначена для очистки речной воды из реки Кама. Приняты следующие методы очистки:

По хозяйственно-питьевой воде:

- 1) микрофильтрация;
- 2) фильтрация;
- 3) обеззараживание.

Общий расход воды, поступающий на очистку, разделен на 6 самостоятельных потоков воды по числу смесителей. Каждый поток воды проходит через смеситель, затем через блок отстойников по 6 секций в каждом и далее поступает на фильтры. Вода для производственных нужд после отстойников поступает в резервуары. Речная вода из насосной станции 1 подъема водозаборных сооружений «Белоус» по 6 трубопроводам Ду 1400 мм подается в приемную камеру станции очистки воды. Из приемной камеры вода поступает в 2 железобетонных подводных канала, предназначенных для подачи речной воды на смесители коридорного типа. Размеры смесителя и время пребывания воды в нем обусловлены необходимостью обеспечения разрыва во времени между введением различных реагентов: в трубопровод между смесителем вводится перманганат калия и смешение его происходит в течение 2-х минут, далее в средней части смесителя происходит контакт с обрабатываемой водой, после чего вводится флокулянт- активированная кремниевая кислота. Для приготовления воды питьевого качества она по трубопроводам Ду=600 мм подается на фильтры.

Осветленная вода из сборных карманов отстойников самотеком подается по трубопроводам Ду 600 мм (с воронкой на выходе Ду=800 мм – «гусак») снизу вверх в 30 параллельно подсоединенных скорых фильтров. Осветленная в фильтре вода проходит слой песка, собирается через дырчатые трубы распределительной системы в коллектор, откуда отводится в резервуары хозяйственной воды. Скорость фильтрации составляет 1 м/час. Эта скорость должна сохраняться постоянно, в течении всего цикла работы фильтра до промывки. Для обеззараживания фильтрованной воды используется хлорная вода, которая подается по 5 трубопроводам ПВД-140С с внутренним диаметром 100 мм в трубопровод фильтрованной воды. Для полного обеззараживания хозяйственной воды производится обработка ее хлорной водой.

Показатели хозяйственной воды поступающей в г. Нижнекамск и Набережные Челны представлены в таблице № 1.

Таблица №1 - Показатели хозяйственной воды, поступающей в г. Нижнекамск и Набережных Челнах.

Показатели	Наименование НД, определяющий контролирующие показатели	Гигиенические показатели качества питьевой воды
Привкус	ГОСТ 3351 – 74	2 балла
Мутность	ГОСТ 3351 – 74	1,5 мг/Дм ³
Цветность	ГОСТ 52769 – 2007	20°
рН	РД 52. 24. 495 – 2005	6,0 – 9,0 ед. рН
Окисляемость	ПНДФ 14. 1:2:3:4 154 – 99	5,0 мгО/Дм ³
Хлор остаточный Свободный	ГОСТ 18190 – 72	0,3 – 0,5 мг/Дм ³
Связанный	ГОСТ 18190 – 72	0,8 – 1,2 мг/Дм ³
Общие колиформные бактерии	МУК 4.2.1018 – 01	Отсутствие
Общее микробное число	МУК 4.2.1018 – 01	Не более 50 в мл

Таким образом, технология очистки воды в Набережных Челнах и Нижнекамске отличается. В Нижнекамске станция очистки воды отвечает всем современным требованиям, она практически полностью автоматизирована, а самое главное - там применяются новейшие технологии очистки воды, такие как обеззараживание воды ультрафиолетом, применяют угольные фильтры, также

скорость фильтрации на скорых фильтрах – 7 м/час, а на станции очистки воды в Набережных Челнах составляет 1 м/час. В настоящее время наиболее лучшим и более дешевым методом обеззараживания воды остается хлорирование и оно применяется на этих двух станциях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Санитарные нормы и правила к хозяйственной воде СанПин2.1.4.1074-01.
2. Технологический регламент ОАО СОВ НКНХ.
3. Технологический регламент СОВ ЗАО «Челныводоканал».

*Титов А.В.,
Валеев Р.Ш.,
Слепнев М.А.,
ОАО «ТАНЕКО»*

РЕКУПЕРАЦИЯ ШЛАМА ВОДОПОДГОТОВКИ КАК НАПОЛНИТЕЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В процессе получения теплоносителя имеют место сопутствующие проблемы производства пара и горячей воды, такие как накипеотложение, коррозия металла и шламообразование.

Накипеотложения и шламоскопление в котле и трубопроводах ведут к нарушению проектных условий гидравлики системы циркуляции воды, повышают путевые потери напора за счет создания участков местных сопротивлений потоку воды, а следовательно затраты на перекачку воды.

В связи с этим вопросы обеспечения надлежащего качества воды, как исходного ресурса для получения пара и горячей воды, приобретают особую актуальность и требуют полноценной системы химводоподготовки природных вод.

В результате такой работы, на различных стадиях химводоподготовки природных вод, образуется значительное количество побочных продуктов производства, шламосодержащих стоков.

Так, образующиеся в процессе коагулирования воды с известкованием шламы предочистки направляются с продувочными стоками осветлителей взвешенного слоя осадка в специально созданные отвалы – шламонакопители, предназначенные для обезвоживания и долгосрочного хранения шлама.

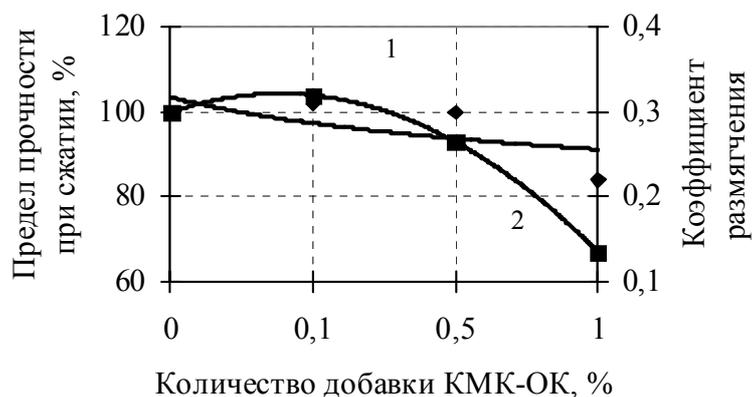
Отсутствие комплексного решения проблемы использования данного шлама - это огромная проблема, как для эксплуатирующих предприятий, так и для экологии района размещения шламонакопителя, в виде безвозвратного отчуждения и загрязнения земельных участков, негативной трансформацией природного ландшафта [1].

С целью сокращения объемов накопленного шлама предочистки, негативного влияния шламонакопителей на окружающую среду региона и решения проблемы утилизации данного шлама проведены научные исследования [2], положительный результат которых показывает целесообразность применения данного шлама в качестве наполнителя при получении сухих отделочных композиций.

Целью настоящей работы являлось дальнейшее изучение влияния шлама предочистки одного из предприятий теплоэнергетики на основные физико-технические свойства композиционного гипсового вяжущего, как добавки-наполнителя в присутствии модификатора КМК-ОК.

Анализ полученных данных показал исследования, что введение добавки КМК-ОК в состав гипсовой композиции повышает водопотребность гипсового вяжущего с 58% (контрольный состав без модификации добавкой) до 67% при введении до 1% добавки. Одновременно с этим наблюдается ускорение сроков схватывания гипсового теста при введении добавки в количестве до 0,5% и замедление схватывания при дальнейшем увеличении количества добавки КМК-ОК. При введении до 0,1% добавки КМК-ОК наблюдается незначительный рост прочности гипсового камня по сравнению с контрольными значениями (рис. 1). Дальнейшее увеличение количества добавки вызывает падение прочности на 22% (при введении 1% добавки КМК-ОК).

Показатели водостойкости гипсового камня при введении до 0,5% добавки не снижаются ниже контрольных значений (рис. 1), однако дальнейшее увеличение количества добавки до 1% приводит к снижению водостойкости гипса на 27% ($K_p=0,22$) относительно контрольных значений. Определено, что понижение водостойкости гипса вызвано снижением плотности образцов гипсового камня, а также увеличением доли открытых пор в общей структуре пористости гипсового камня.



**Рис.1. Влияние добавки КМК-ОК на физико-технические свойства КГВ
1-Прочность при сжатии, 2-Водостойкость**

Из проделанного анализа результатов исследований можно сделать вывод, что введение 0,5% добавки КМК-ОК в ранее [2] установленный оптимальный состав гипсового вяжущего с наполнителем из обработанного шлама предочистки позволяет снизить водопотребность вяжущего и повысить его прочность.

Так, при требуемой для выполнения штукатурных работ гипсовыми составами прочности на сжатие 3,3-5,5 МПа полученная смесь имеет после отвердевания прочность на сжатие соответствующей для выполнения отделочных работ.

Данные результаты способствует решению вопроса полной рекуперации шламовых отходов предочистки предприятий Республики Татарстан и сокращению требуемой площади шламонакопителей за счет полной ликвидации необходимости долгосрочного хранения шламов предочисток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валеев Р.Ш. Утилизация шламовых отходов теплоэнергетических центральных при производстве строительных материалов / Р.Ш. Валеев, И.Г. Шайхиев // Экология и промышленность России. – 2010. – № 2. – С. 28-29.

2. Валеев Р.Ш. Получение и исследование свойств гипсовых композиций для штукатурных работ/ Материалы 54, 55-й республиканской научной конференции. Сб. научных трудов студентов. Казань: КГАСА, 2003.-С.43-46.

**Туктарова А.З,
Асфандиярова Л.Р.,
Панченко А.А.,
Забиров Т.З.,**

*ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной
технический университет», г. Стерлитамак, Россия*

ВЛИЯНИЕ ВЫБРОСОВ АВТОТРАНСПОРТА НА АТМОСФЕРУ ГОРОДА СТЕРЛИТАМАКА

Автотранспорт является одним из основных загрязнителей атмосферного воздуха. В России на его долю в середине 90-х годов приходилось до 80% выбросов свинца, 59% - оксида углерода, 32% - оксидов азота.

В Российской Федерации насчитывается более 150 городов с преобладающим вкладом выбросов автотранспорта в валовые выбросы (более 50%).

Специфика подвижных источников загрязнения проявляется в низком расположении, пространственной распределенности и непосредственной близости к жилым районам. В итоге при общей доле транспорта в массовом выбросе загрязняющих веществ в атмосферу, равной 35-60%, доля транспортных средств в загрязнении воздуха в городах достигает 70-90%. В итоге, это приводит к тому, что автотранспорт создает в городах обширные и устойчивые зоны, в пределах которых в несколько раз превышаются санитарно-гигиенические нормативы загрязнения воздуха.

Получение информации о выбросах автотранспорта в атмосферный воздух (инвентаризация выбросов), в настоящее время, осуществляется тремя способами:

- сертификационным и эксплуатационным приборным контролем за выбросами транспортных средств;
- приборными измерениями характеристик, характеризующих качество воздуха вблизи объектов транспортной инфраструктуры;
- расчетной инвентаризацией выбросов загрязняющих веществ в атмосферу (для городов и городских регионов, отдельных магистралей и транспортных объектов) [1].

На сегодняшний день, оценка выбросов вредных веществ в атмосферу в условиях города Стерлитамак показывает, что соотношение количества вредных веществ, выбрасываемых стационарными источниками к количеству вредных веществ, выбрасываемых передвижными источниками в среднем за год, равно 1,5:1 (рис. 1). Средний выброс загрязняющих веществ за последние 10 лет составил 39,8 тысяч тонн, что составляет почти 65% суммарных поступлений от всех предприятий города.

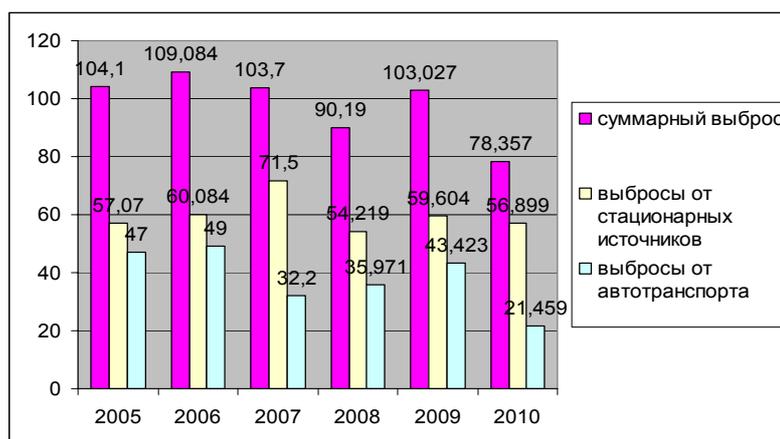


Рисунок 1 - Динамика выбросов от стационарных источников и автотранспорта по городу Стерлитамак за 2005-2010гг.

Показатель индекса загрязнения атмосферы (ИЗА) по городу в 2010 год составил 13,9, что характеризует уровень загрязнения атмосферы города как «высокий» [2].

По сведениям, представленным Государственной инспекцией безопасности дорожного движения, в 2010 году эксплуатировалось более 65 тысяч единиц автотранспорта, причем количество личного автотранспорта за последние 10 лет увеличивается. Увеличение количества транспортных средств происходит преимущественно за счет отечественных и подержанных автомобилей иностранного производства, зачастую не обеспечивающих установленные технические экологические нормативы содержания загрязняющих веществ в отработанных газах.

Необходимо отметить, что все автомобильные выбросы поступают в воздух непосредственно на уровне зоны дыхания человека, что в значительной степени усиливает их опасность для здоровья населения.

Значительная масса выбросов неизбежно сказывается на качестве атмосферы. В настоящее время наблюдается рост загрязнения воздуха формальдегидом, озоном и другими веществами, способными вызывать серьезные заболевания. Исследования, проведенные в ряде городов, прямо указывают на автотранспорт, как на основной источник их поступления в атмосферу.

Негативную ситуацию в первую очередь определяет значительный рост автопарка, превышающий пропускные возможности существующей дорожной инфраструктуры. Это вызывает затруднение движения, образование частых и продолжительных «пробок», в которых и происходит максимальное загрязнение воздуха. При низкой скорости движения и торможении объём выбросов автомобилей в 3-5 раз больше, чем при высокой скорости. В связи с этим, загрязнение воздуха в городах существенно зависит от ширины улиц, числа перекрёстков, наличия переходов. Как известно, наибольший уровень выбросов загрязняющих веществ от транспортного потока происходит в узловых точках улично-дорожной сети (УДС). Концентрации токсичных веществ на перекрестках в 2,5-4 раза выше, чем на перегонах улиц. Зона влияния перекрестка (зона повышенных концентраций) достигает величины 200метров, при этом важное значение имеет расстояние между регулируемые перекрестками. На уровень загрязнения воздушного бассейна города со сложившейся застройкой города существенное влияние оказывают методы управления дорожным движением на улично-дорожной сети. В Стерлитамаке с повышенной интенсивностью движения транспортных потоков наиболее распространены перекрестки со светофорным регулированием [3].

От продолжительности простоя на таких перекрестках в значительной степени зависит количество и токсичность отработанных газов.

Таким образом, основными причинами ухудшения экологической обстановки в городе явились значительный рост автомобильного парка, медленное развитие транспортной инфраструктуры, недостатки в организации движения, отставание эксплуатационной базы, низкие экологические характеристики производимых в стране автомобилей, несоответствие качества используемого моторного топлива современным требованиям.

За последние годы для улучшения сложившейся ситуации в городе проведена определенная работа:

- **частично сформирована правовая база по данному вопросу;**
- разработан механизм нормирования выбросов для передвижных источников предприятий и учреждений;
- функционирует 16 контрольно-регулирующих постов экологических параметров транспортных средств;
- город обеспечивается только неэтилированным бензином, т.е. не содержащим вредных соединений свинца.
- ведено в эксплуатацию 12 современных автомоек;
- развивается система перевода автотранспорта на газовое топливо - сданы в эксплуатацию 2 газовые заправки ООО «Акойл» и начато строительство 3-ей газовой заправки;
- продолжается работа по реконструкции схем движения транспорта по автомагистралям города с целью рассредоточения транспортных потоков и т.д.
- проводится операция «Чистый воздух».

Но, несмотря на проводимые мероприятия, необходима разработка Комплексной экологической программы города Стерлитамак в части снижения вредного воздействия автотранспорта на окружающую среду. Также необходимо усилить контроль за парковкой транспорта как на дорогах, так и на дворовых территориях жилых домов. Ввиду того, что во дворах уже построенных жилых домов не хватает места для парковки машин, в результате чего страдают газоны и детские площадки, а также создающуюся загазованность от работающего двигателя машин, необходимо освободить дворовые территории от транспортных средств. Решение данной проблемы - «закрыть дворы», физически ограничив доступ во двор установкой шлагбаума, будки, охранника за счёт средств жильцов.

Для парковки машин необходимо строительство многоуровневых стоянок, гаражей. В качестве вариантов можно рассматривать несколько видов мультипаркингов. В частности, пристроенных к торцевым стенам жилых домов, что приемлемо с точки зрения экономии земли. Также возможно возведение модульных полуавтоматических гаражных боксов и других мультипаркингов. Также необходимо предусматривать строительство парков, аллей в жилой зоне, что будет способствовать лучшему проветриванию дворовых территорий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куров Б.М. «Как уменьшить загрязнение окружающей среды автотранспортом?», Россия в окружающем мире. Аналитический ежегодник, №5, 2000.
2. «Методическими рекомендациями по оценке риска здоровью населения от загрязнения атмосферного воздуха» (Санкт-Петербург, 1995).
3. «Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды Республики Башкортостан в 2010 г.» (Уфа, 2011).

Шишина А.Г.,

Садиков К.Г.,

ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья»;

Мухутдинов А.А.,

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ОЧИСТКА ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО И КИСЛОГО ГАЗОВ МАЛЫХ ОБЪЕМОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В эпоху нарастающего дефицита энергоносителей рациональное использование попутного нефтяного газа (ПНГ) является неотъемлемой частью эффективного энергопользования и одним из важнейших показателей уровня промышленного развития страны.

Стандартом для нефтяных компаний в развитых странах является утилизация 90-95% добываемого ПНГ, в то время как в России, даже по официальным данным, сжигается не менее 30% этого углеводородного сырья. Сжигание ПНГ – это серьезная экологическая проблема как для самих нефтедобывающих регионов, так и для глобальной окружающей среды, это более полумиллиона тонн вредных выбросов в атмосферу, включая углекислый газ, диоксид серы и сажевые частицы, в России и странах СНГ ежегодно и миллиарды долларов упущенной выгоды.

Основные потери нефтяного газа формируются за счет малых и средних удаленных месторождений, доля которых в мире продолжает стремительно увеличиваться. Однако организация сбора газа с таких месторождений по схемам, предложенным для строительства крупных газоперерабатывающих заводов, является весьма капиталоемким мероприятием, требует значительного времени для реализации, не позволяет утилизировать нефтяные газы конечных ступеней сепарирования и фактически не применима к территориально разбросанным малым и средним месторождениям.

ПНГ является важным сырьем для энергетики и химической промышленности. Он имеет высокую теплотворную способность, которая колеблется в пределах от 9000 до 15000 ккал/м³, но его использование в энергогенерации затрудняется нестабильностью состава и наличием большого количества примесей, что требует дополнительных затрат на очистку («осушку») газа [1].

В результате переработки ПНГ выделяется кислый газ (КГ), который содержит в своем составе значительные количества сероводорода и углекислого газа или других компонентов, являющихся кислотами или ангидридами кислот. Содержание в КГ сероводорода порой может достигать 80% масс., который, кроме своей высокой токсичности (ПДК в атмосферном воздухе равна 0,008 мг/м³, ПДК в воздухе производственных помещений равна 10 мг/м³), является также агрессивным с точки зрения коррозионной активности. Поэтому очевидна необходимость утилизации сероводорода, наряду с ПНГ, в кислом газе тоже.

Как известно, сероводород – важный и проблемный компонент нефтегазового сырья – при диссоциации, предусмотренной технологическими процессами переработки ПНГ и утилизации КГ, образует элементную серу, являющуюся ценным сырьем для других производств.

Анализ периодической и патентной литературы показывает перспективность применения плазмохимического метода для проведения диссоциации сероводорода в составе ПНГ или КГ с последующим получением элементной серы. С другой стороны, экологизация технологий нефте- и газоперерабатывающих и нефтехимической отраслей промышленности требует создания новых подходов. В этом аспекте плазмохимическая диссоциация сероводорода с получением элементной серы и повышением экологической безопасности процесса имеет большое значение. Особенно привлекательным применение плазмохимического метода является для удаления сероводорода из небольших объемов ПНГ и КГ.

Данный метод реализуется на установке, в основе которой лежит разложение сероводорода посредством генерации нетермического электрического разряда стримерной короны наносекундной длительности. Преимуществом такой плазмохимической установки является экологическая безопасность, высокая производительность, небольшие габариты и возможность моделирования процесса диссоциации сероводорода с проведением мониторинга. Значительный интерес установка представляет для очистки от сероводорода ПНГ месторождений сернистых нефтей Урало-Поволжья и ряда других регионов России. Так как транспортирование ПНГ при отсутствии системы газопроводов не представляется возможным, то целесообразно использование ПНГ в пределах нефтепромысла. Очевидно, однако, что в любом случае применения сернистого газа необходимо предварительное удаление сероводорода. Такая проблема может быть успешно решена путем использования разработанной нами нетермической плазмохимической установки стримерного разряда с щелочной доочисткой, которая схематически представлена в виде блоков на рисунке 1.

Основным узлом лабораторной установки является реактор (позиция 2 на рисунке 1). Реактор конструктивно представляет собой цилиндр с помещенным вдоль оси высоковольтным электродом. К высоковольтному электроду, имеющему вид металлического стержня, подводится питание, роль другого электрода играет металлическая сетка, протянутая по стенкам реактора. Под действием разряда в реакторе сероводород, содержащийся в исследуемом газе, разлагается с образованием водорода и элементной серы в виде тумана высокой дисперсности. Далее газовая смесь подается в ловушку для серы, где происходит улавливание аэрозольной серы, которая в вязком виде выводится из аппарата. Чтобы предотвратить загрязнение окружающей среды остатками неразложившегося сероводорода, газ перед выбросом в атмосферу барботирует через раствор щелочи. Испытаниям на

плазмохимической установке подвергались реальный газовый поток, отобранный с установки моноэтаноламиновой сероочистки с исходным содержанием сероводорода 4,6% и 11,2% масс., также модельная газовая смесь, состоящая из пропан-бутановой фракции и сероводорода 27,3% масс., 31% масс. и 40% масс.

Процесс очистки сырья протекал в одну ступень — один реактор. Расход сырья варьировался в диапазоне 0–0,6 м³/час. На одну ступень очистки сырья с исходным содержанием сероводорода 4,6% масс. степень извлечения составляет 66,6%, с исходным содержанием 11,2% масс. степень извлечения составляет 78,3%. При этом оптимальный режим очистки осуществляется в случае содержания сероводорода в исходном сырье 4,6% масс. Предлагается технологическую схему очистки газа проводить в несколько ступеней, то есть несколько последовательно расположенных реакторов, в которых к каждому из электродов подводится высокое напряжение. Показатели относятся к одной ступени. На 5 ступеней степень извлечения составляет 99,6%. Режимы обработки попутного нефтяного газа приводятся в таблице 1.

Вторым направлением исследования являлись эксперименты по очистке кислых газов с высоким содержанием сероводорода. Экспериментальные исследования технологии очистки кислых газов осуществлялись следующим образом. Готовилась модельная смесь сероводородсодержащих газов, приближенная по составу к реальным потокам газа, выходящим с регенератора установки моноэтаноламиновой сероочистки.

При очистке модельной смеси кислых газов исследовалось влияние состава газа, наличия влаги, температуры процесса на конверсию сероводорода, поскольку на промышленных установках сероочистки газы, как правило, содержат влагу, азот, а так как в процессе очистки газы нагреваются, то поэтому на выходе они подвергались охлаждению. Различные варианты параметров процесса приведены в таблице 2.

Установлена перспективность очистки газового потока от сероводорода в несколько ступеней. При этом очистка попутного нефтяного газа в одну ступень позволяет достичь степени очистки 66,6%, в пять ступеней она достигает 99,6%; при очистке кислого газа в одну ступень степень конверсии достигает 99,7%.

Отличие предлагаемого нами метода от уже имеющихся заключается в том, что технология позволяет практически полностью разложить сероводород на элементную серу и молекулярный водород, причем обладает высокой селективностью вне зависимости от вида сырья и содержания в нем сероводорода. Сера – важная малотоннажная товарная продукция, находящая широкое применение в нефтехимической промышленности и сельском хозяйстве, водород – перспективный энергоноситель. Технология, разработанная в лабораторном виде, проста в аппаратном оформлении и управлении и способна без существенных изменений быть преобразованной в промышленную с учетом масштабных факторов. Процесс происходит практически при атмосферном давлении. Испытания данной технологии в отношении переработки кислых газов показали возможность перспективного использования метода для установок невысокой производительности взамен установок Клауса. В отличие от процесса Клауса в нетермическом процессе стримерной короны разложение сероводорода происходит при температуре окружающей среды, а промотором химических реакций диссоциации сероводорода является частично ионизированный газ. На основе данного метода можно создавать малогабаритные передвижные установки для использования на тех промышленных объектах, где отходящие сероводородсодержащие газы сжигаются на факелах.

Таблица 1

Режимы обработки попутного нефтяного газа

Показатели режима		Значение	
Диапазон регулирования расхода газа, м ³ /час		0–0,6	
Напряжение на разряднике, кВ		1200	
Содержание сероводорода	Исходное, % масс.	4,58	11,2
	После обработки, % масс.	1,53	2,43
Степень извлечения, %		66,6	78,3
Время контакта, сек		0–150	
Потребляемая мощность, кВт		0,018	

Таблица 2

Режимы работы реактора при обработке модельной смеси кислого газа

Показатели режима		Значение показателя		
		Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Диапазон расходов газа, м ³ /час		0,07-1,5	0,02-0,9	0-0,8
Напряжение на разряднике, кВ		1200	1200	1200
Содержание сероводорода	Исходное, % масс.	27,3	31	40
	После обработки, % масс.	0,08	0,1	0,16
Степень извлечения, %		До 99,7	99,7	До 99,6
Диапазон времен контакта, сек		0,6-150	1,2-72	36-990
Потребляемая мощность, кВт		0,018	0,018	0,018

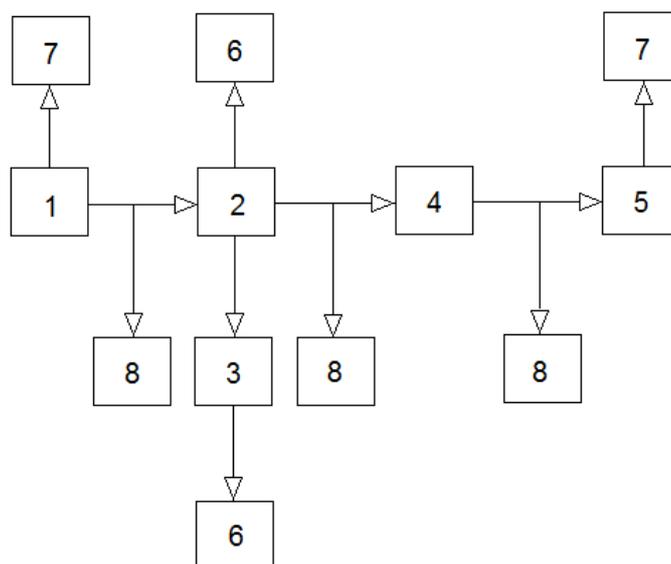


Рис. 1. Схематичный вид плазмохимической установки:

1 – блок приготовления газовых смесей; 2 – блок реакторов; 3 – блок электропитания; 4 – блок улова коллоидной серы; 5 – блок обезвреживания отходящих газов; 6 – блок КИП и А; 7 – пробоотборные устройства; 8 – запорно-регулирующая арматура.

ЛИТЕРАТУРА

1 <http://www.ekoholding.ru>.

2 Бабарицкий, А. И. Плазмокаталитическая переработка углеводородного сырья и моторных топлив / А. И. Бабарицкий, И. Е. Баранов, М. Б. Бибииков, С. А. Демкин, М. А. Деминский, В. К. Животов, Г. В. Лысов, А. С. Московский, Б. В. Потапкин, В. Д. Русанов, Р. В. Смирнов, М. И. Стрелкова, Н. Г. Федотов, Ф. Н. Чебаньков, Г. М. Коновалов // Российский научный центр «Курчатовский институт». – 2003. – № 6302/13 – С. 16.

Шулякова М.А.,
Конон А.Д.,
Хомяк Д.И.,
Пирог Т.П.,

Национальный университет пищевых технологий,
г. Киев, Украина

БИОКОНВЕРСИЯ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЯ В МИКРОБНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Интерес к глицерину как субстрату для микробного синтеза обусловлен тем, что в последние годы в связи с расширением производства биодизеля в мире этот спирт из разряда «целевых» технологических продуктов перешел в категорию отходов. Одним из альтернативных путей утилизации этого продукта является его использование в технологиях микробного синтеза практически ценных продуктов, в том числе для получения поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1].

В последние годы ПАВ микробного происхождения являются объектом интенсивных теоретических и прикладных исследований, что обусловлено возможностью их практического использования в различных отраслях промышленности, а также для очистки окружающей среды. Преимуществами микробных ПАВ по сравнению с химическими аналогами являются биodeградальность, нетоксичность, постоянство физико-химических свойств в широком диапазоне pH и температуры [2].

В предыдущих исследованиях из загрязненных нефтью образцов почвы были выделены нефтеокисляющие бактерии, идентифицированные как *Nocardia vaccinii* К-8, *Rhodococcus erythropolis* ЕК-1 и *Acinetobacter calcoaceticus* К-4, и показана способность изолированных штаммов к синтезу ПАВ на гидрофильных и гидрофобных субстратах: гексадекане, жидких парафинах, этаноле, глюкозе [3–6]. Штаммы ЕК-1 и К-4 депонированы в Депозитории микроорганизмов Института микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины под номерами ИМВ Ас-5017 и ИМВ В-7241, соответственно. По химической природе ПАВ *R. erythropolis* ЕК-1 являются комплексом глико-, фосфо- и нейтральных липидов, а *N. vaccinii* К-8 и *A. calcoaceticus* К-4 – глико-, amino- и нейтральных липидов. Гликолипиды штаммов ЕК-1 и К-4 представлены трегалозомиколатами, штамма К-8 – трегалозодиацилатами и трегалозо-6,6'-димиколатами [4, 5].

Цель данной работы – исследовать возможность использования глицерина в качестве субстрата для получения ПАВ *R. erythropolis* ЕК-1, *A. calcoaceticus* К-4 и *N. vaccinii* К-8, а также оптимизировать условия культивирования, обеспечивающие максимальные показатели синтеза ПАВ.

Исследование роста и образования ПАВ на среде с глицерином показало, что данные штаммы способны ассимилировать этот субстрат и синтезировать метаболиты с поверхностно-активными и эмульгирующими свойствами.

На первом этапе изучали влияние некоторых условий культивирования на синтез ПАВ *N. vaccinii* К-8 и *A. calcoaceticus* К-4. Так, использование математических методов планирования эксперимента позволило оптимизировать состав питательной среды для получения инокулята и биосинтеза ПАВ *N. vaccinii* К-8 и повысить количество синтезированных ПАВ в 4 раза. Максимальное значение показателя условной концентрации ПАВ наблюдали при выращивании *A. calcoaceticus* К-4 на среде с глицерином (1 %), дрожжевым автолизатом (0,5 %) и микроэлементами (0,1 %) [5].

На следующем этапе исследовали возможность интенсификации синтеза ПАВ штаммами К-8, К-4 и ЕК-1 на среде с глицерином. Учитывая химический состав ПАВ, мы предположили, что внесение в среду цитрата натрия (регулятора синтеза липидов) и фумарата натрия (C_4 -дикарбоновая кислота, предшественник глюконеогенеза, функционирующего при выращивании бактерий на неуглеводных субстратах) позволит повысить эффективность процесса их биосинтеза. Так, было показано, что одновременное внесение цитрата (0,1 %) и фумарата (0,1–0,2 %) в среду с глицерином сопровождалось повышением показателей синтеза ПАВ *N. vaccinii* К-8 на 35–40 %, а *R. erythropolis* ЕК-1 – 50–75 %. Добавление предшественников биосинтеза в концентрации 0,01–0,02 % в среду культивирования *A. calcoaceticus* К-4 сопровождалось увеличением количества внеклеточных ПАВ в 2–2,5 раза по сравнению с выращиванием бактерий на среде без органических кислот.

Установленная широкая субстратная специфичность нитрозо-N,N-диметиланилин(НДМА)-зависимых алкогольдегидрогеназ штаммов ЕК-1 и К-4 позволила нам выдвинуть предположение о том, что можно повысить уровень синтезируемых ими ПАВ, используя для этого смесь

энергетически неравноценных ростовых субстратов, в частности, энергетически избыточного гексадекана и энергетически дефицитного глицерина.

Поскольку показатели и роста, и синтеза целевого продукта на смешанных субстратах зависят от качества инокулята [7], на следующем этапе исследовали влияние природы источника углерода в среде для получения посевного материала на образование ПАВ. Максимальные значения синтеза ПАВ наблюдались при использовании инокулята, выращенного на моносубстрате гексадекане. В таких условиях культивирования *A. calcoaceticus* К-4 показатель условной концентрации ПАВ был в 1,5 и 3,6, а *R. erythropolis* ЕК-1 – в 1,3 и 1,6 раза выше, чем на гексадекане и глицерине соответственно.

При культивировании микроорганизмов на смешанных субстратах для обеспечения максимальной конверсии углерода в целевой продукт необходимо установление оптимального для его синтеза молярного соотношения концентраций моносубстратов в смеси [7]. Это в свою очередь требует проведения теоретических расчетов энергетических потребностей синтеза ПАВ и биомассы на энергетически дефицитном субстрате глицерине. Для осуществления таких расчетов необходимо знать пути метаболизма этого моносубстрата. Наши исследования особенностей метаболизма глицерина у продуцентов ПАВ *A. calcoaceticus* К-4 и *R. erythropolis* ЕК-1 показали, что оба штамма могут метаболизировать этот субстрат до дигидроксиацетонфосфата как через глицерин-3-фосфат, так и дигидроксиацетон. Так, теоретически рассчитанное для *A. calcoaceticus* К-4 молярное соотношение гексадекана и глицерина в среде составляло 1:6,9, а для *R. erythropolis* ЕК-1 – 1:4,6, что было подтверждено экспериментальными данными: количество синтезированных ПАВ составляло 350 и 265% от концентрации на моносубстратах глицерине и гексадекане для штамма К-4, а для ЕК-1 – 226 и 121% соответственно.

Таким образом, предложенные подходы, а именно использование глицерина в качестве дешевого субстрата, внесение экзогенных предшественников биосинтеза, использование смеси ростовых субстратов могут стать основой разработки экономически выгодной промышленной технологии микробных ПАВ, а также решить проблему утилизации отходов производства биодизеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. da Silva, G. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology / G. da Silva, M. Mack, J. Contiero // *Biotechnol. Adv.* – 2009. – V. 27, № 1. – P. 30–39.
2. Banat, I. Microbial biosurfactants production, applications and future potential / I. Banat, A. Franzetti, I. Gandolfi, G. Bestetti, M. Martinotti, L. Fracchia, T. Smyth, R. Marchant // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2010. – V. 87, № 2. – P. 427–444.
3. Пирог, Т.П. Использование иммобилизованных на керамзите клеток нефтеокисляющих микроорганизмов для очистки воды от нефти / Т.П. Пирог, Т.А. Шевчук, И.Н. Волошина, Н.Н. Гречирчак // *Прикл. биохим. и микробиол.*, 2005. – Т. 41, № 1. – 58–63 с.
4. Пирог, Т.П. Образование поверхностно-активных веществ при росте штамма *Rhodococcus erythropolis* ЭК-1 на гидрофильных и гидрофобных субстратах / Т.П. Пирог, Т.А. Шевчук, И.Н. Волошина, Е.И. Карпенко // *Прикл. биохим. и микробиол.*, 2004. – Т. 40, № 5. – 470–475 с.
5. Пирог, Т.П. Влияние условий культивирования штамма *Acinetobacter calcoaceticus* К-4 на синтез поверхностно-активных веществ / Т.П. Пирог, Т.А. Шевчук, И.С. Антонюк, Е.В. Карпенко // *Прикл. биохим. и микробиол.*, 2009. – Т. 45, №3. – 304–310 с.
6. Пирог, Т.П. Штамм бактерий *Nocardia vaccinii* К-8 как потенциальный продуцент поверхностно-активных веществ / Т.П. Пирог, Манжула Н.А. // *Пищевая пром.*, 2008. – № 7. – 29–32 с.
7. Подгорский, В.С. Интенсификация технологий микробного синтеза / В.С. Подгорский, Г.О. Иутинская, Т.П. Пирог. – К.: Наук. думка, 2010. – 327 с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДА ПРОЦЕССА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ПРОПИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Предметом данного исследования является отход процесса совместного получения стирола и окиси пропилена гидропероксидным методом (далее по тексту отход), реализованного на ОАО «Нижнекамскнефтехим». В ранее проведенных исследованиях данный отход обрабатывался сверхкритическим диоксидом углерода (СК СО₂). Результаты исследований позволили сделать вывод о возможности успешного извлечения таких компонентов отхода, как этилбензол, метилфенилкарбинол, фенол и ацетофенон. В то же самое время выяснилось, что задача выделения молибдена экстракционным методом является проблематичной ввиду относительно низкой растворимости металлоорганического комплекса в СК СО₂ [1]. Следовательно, задача утилизации и обезвреживания отхода была решена не полностью, что обусловило продолжение исследований и поиск новых методов достижения поставленной цели.

Применение экстракционного метода позволяет эффективно извлечь ценные компоненты из исследуемого нами отхода, за исключением солей молибдена. Однако, хвостовой поток после экстракции, представляющий собой водно-масляную эмульсию с показателем ХПК (химическое потребление кислорода) более 100000 мгО₂/дм³, не может быть безопасно утилизирован на биологических очистных сооружениях или иным экологически безопасным методом и должен быть подвергнут термическому обезвреживанию. Целью настоящего исследования является разработка метода обезвреживания отхода методом сверхкритического водного окисления (СКВО) до значения ХПК не более 1000 мгО₂/дм³ и выделение солей молибдена из отхода.

Для оценки влияния давления и температуры на окисление отхода проведены эксперименты по СКВО статическим методом при различных давлениях при $T=const$ и температурах при $P=const$.

Состав сточных вод производства стирола и пропиленоксида на ОАО «Нижнекамскнефтехим»: этилбензол С₆Н₅СН₂СН₃ – 2,5% масс; ацетофенон С₆Н₅СОС₆Н₅ – 1% масс; метилфенилкарбинол (МФК) С₆Н₅СН(ОН)СН₃ – 6,5% масс; фенол С₆Н₅ОН – 2,5% масс; пропиленгликоль С₃Н₈О₂ – 12% масс; молибден Мо – 0,2% масс; вода Н₂О – 40% масс (по методу Фишера); прочее – 35,3% масс.

Оценочным параметром эффективности окисления было принято химическое потребление кислорода (бихроматный метод). Результаты экспериментов сведены в табл. 1.

Как видно из таблицы 1, в целом увеличение давления и температуры способствуют окислению отхода, однако, несмотря на избыток кислорода (300000 мгО₂/дм³) полного окисления не происходит. Причиной этого может быть наличие ароматических углеводородов в составе отхода, в частности, фенола, содержание которого может достигать 6%. При наличии большого количества ароматических углеводородов полному окислению препятствует образование смолистых веществ из-за преобладания радикальных реакций между ароматическими фрагментами [2]. Так же давление играет большую роль в скорости и пути взаимодействия радикалов. Ниже представлена схема термического распада фенола [3]:

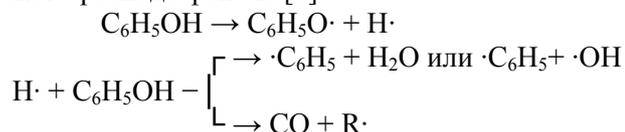


Таблица 1

Результаты окисления отхода пероксидом водорода

№ эксп.	Давление, атм	Температура, °С	Соотношение Масса отхода Масса окисл.	Время реакции, мин	ХПК отхода,	ХПК на выходе,
					мг О ₂ дм ³	мг О ₂ дм ³
1	320	410	1:20	20	190000	32491
2	320	435	1:20	20	190000	19691
3	320	450	1:20	20	190000	13784
4	240	380	1:20	20	190000	19691
5	250	380	1:20	20	190000	4929

6	270	380	1:20	20	190000	7877
7	290	380	1:20	20	190000	9846
8	300	380	1:20	20	190000	19691
9	350	380	1:20	20	190000	10830
10	400	380	1:20	20	190000	6892

С увеличением давления скорость радикальных реакций между ароматическими фрагментами возрастает, в связи, с чем скорость окисления значительно снижается. Для полного окисления фенола и других ароматических углеводородов необходимо увеличение температуры или снижение концентрации ароматических углеводородов в отходе.

На рис. 1 представлены спектры исходного отхода - 1, эталона - дистиллированной воды - 2, жидкая фаза после окисления отхода разбавленного до 20% в соотношении с окислителем 1:1 - 3, жидкая фаза после окисления отхода разбавленного до 60% в соотношении с окислителем 1:1 - 4, жидкая фаза после окисления неразбавленного отхода в соотношении с окислителем 1:1 - 5.

ХПК образца соответствующего спектрограмме 3 составил 1800 мгО₂/дм³, при этом количество окислителя относительно неразбавленного отхода составило 5:1.

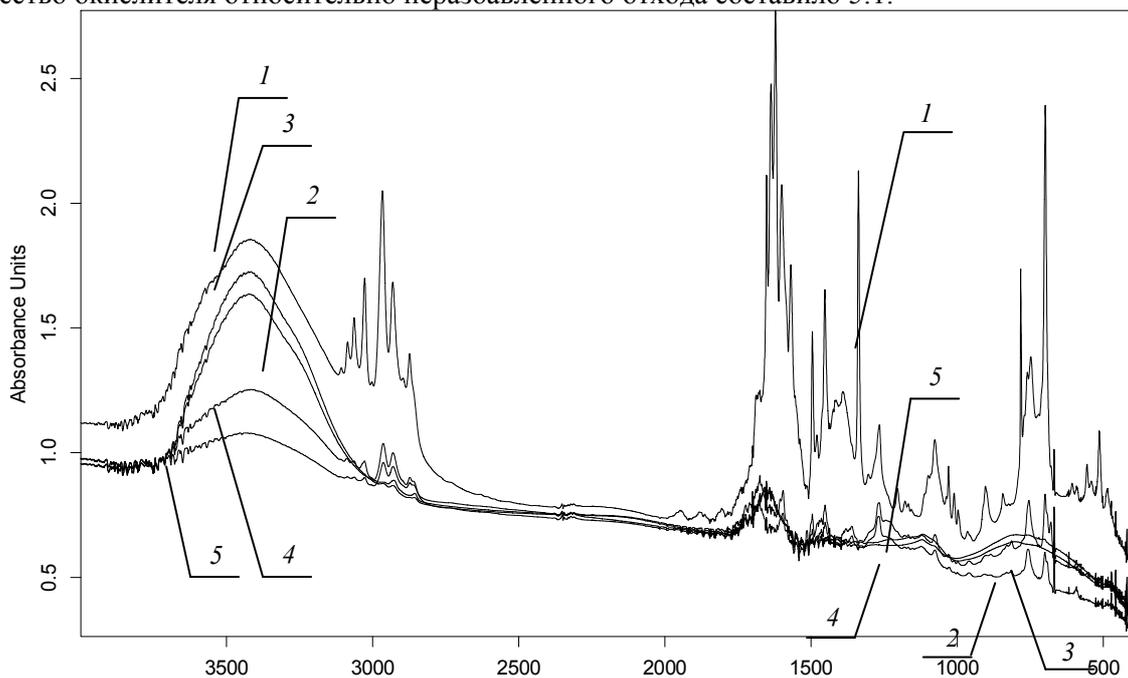


Рис. 1 Спектрограмма отхода до и после окисления:

1 – исходный отход, 2- эталон, дистиллированная вода, 3 - отход разбавленный до 20% в соотношении с окислителем 1:1, 4 - отход, разбавленный до 60% в соотношении с окислителем 1:1, 5- отход неразбавленный в соотношении с окислителем 1:1

Соли металлов, в том числе молибдена, содержащиеся в отходе в процессе СКВО выпадают в осадок. В таблице 2 представлен результат рентгенофлуоресцентного анализа осадка полученного в результате окисления неразбавленного отхода в сверхкритической воде при $T=450^{\circ}\text{C}$ $P=500,0$ атм. В наибольшем количестве в осадке представлен молибден. Остальные представленные металлы имеют место в осадке в результате коррозионного износа оборудования и трубопроводов.

Таблица 2

Содержание металлов в осадке согласно рентгенофлуоресцентного анализа

Элемент	Массовая доля, %
Ca	1,0
Cr	0,5
Mn	0,01
Fe	1,0
Ni	0,06
Cu	0,4
Zn	0,05
Mo	2,1
Pb	0,1

Окисление отхода в среде сверхкритической воды имеет значительное преимущество перед термическим обезвреживанием за счет уменьшения количества выбросов в атмосферу, улучшения качества обезвреживания, возможностью рецикла обезвреженной воды. В то же время для более полного окисления отхода в условиях стехиометрического содержания кислорода необходимо снижение концентрации ароматических углеводородов, в частности, фенолов, для предотвращения образования радикалов. Снижение концентрации возможно за счет разбавления отхода водой или рециклом (добавление в исходный отход уже окисленной воды), а так же за счет удаления ароматических углеводородов из отхода перед подачей в реактор. Разбавление отхода наиболее простой метод снижения концентрации ароматических углеводородов, однако он потребует увеличения размеров реактора, мощности насосов, пропускной способности трубопроводов. Удаление ароматических углеводородов экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода перед подачей в реактор - наиболее оптимальный метод подготовки исходного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Каюмов, Р.А. Экстракция молибдена и этилбензола сверхкритическим CO_2 из отхода процесса эпоксирирования пропилена / Р.А. Каюмов, А.А. Сагдеев, А.А. Петухов // Вестник Казанского технологического университета. г. Казань, 2009, №3. Ч.1, с. 20 - 24
- 2 Востриков, А.А. / А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, С.А. Псаров. Изд. РАН, Сер. хим. 2001. № 8. С.1409.
- 3 Гоникберг, М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд. «Химия», Москва 1969 г. – 428 с.