

2. Разработанная методика позволяет определять медь в водных растворах электролитов с относительной погрешностью, не превышающей 3,75 % и относительным стандартным отклонением менее 7,0 %.

#### Список использованных источников

1. Тиво, П. Ф. Тяжелые металлы и экология / П. Ф. Тиво, И. Г. Быцко. – Минск : Юником, 1996. – 185 с.
2. Трахтенберг, И. М. Тяжелые металлы во внешней среде / И. М. Трахтенберг, В. С. Колесников, В. П. Луковенко. – Минск : Наука и техника, 1994. – 120 с.
3. Рейли, К. Металлические загрязнители пищевых продуктов / К. Рейли. – Москва : Агропромиздат, 1985. – 184 с.
4. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов: Гост 30178. – введ. 01.07.1998. – Москва : Издательство стандартов, 1998. – 16 с.
5. Шпигун, Л. К. Проточно-инжекционный анализ. Потенциометрическое определение меди (II) в водах / Л. К. Шпигун, О. В. Базанова, Н. М. Кузьмин // ЖАХ. – 1988. Т. 43. – № 12. – С. 2200–2205.
6. Овчинников, А. А. Потенциометрический метод определения критического содержания меди в полимерных композитах / А. А. Овчинников, А. А. Хорошилов, К. Н. Булгакова, Н. Д. Володин // ЖАХ. – 1999. Т. 54. – № 7. – С. 725–727.
7. Гуськова, В. П. Ионметрическое определение меди в молоке и молочных продуктах / В. П. Гуськова, И. В. Крупина, Л. С. Сизова // ЖАХ. – 1988. Т. 43. – № 11. – С. 2036–2038.
8. Демина, Л. А. Ионметрия в неорганическом анализе / Л. А. Демина, Н. Б. Краснова, Б. С. Юрищева, М. С. Чупахин. – Москва : Химия, 1991. – 192 с.
9. ГОСТ 26929–94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов. – Введ. 01.01.1996. – Минск : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1996. – 12 с.
10. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – Москва : Мир, 1994. – 146 с.
11. СанПиН 11 63 РБ 98. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов. – Введ. 29.04.1998. – Минск : 1999. – 218 с.

*Статья поступила в редакцию 13.04.2011*

#### SUMMARY

The technique of electrometric definition of ions of copper in food production against 0,05 M  $KNO_3$  + 0,02 M NaF is offered.

УДК 661.872+628.1.033

### **ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ И ТЕПЛОЭЛЕКТРОЦЕНТРАЛЕЙ**

*А.П. Платонов, А.А. Трутнёв, С.Г. Ковчур*

Рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое значение. Решение этой актуальной народнохозяйственной проблемы предполагает разработку эффективных безотходных технологий за счёт

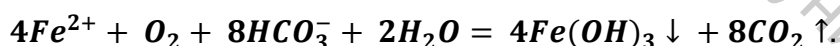
комплексного использования сырья, что одновременно приводит к ликвидации огромного экологического ущерба, оказываемого хранилищами отходов. Большинство отходов промышленного производства отходами не являются, поскольку могут заменить природные ресурсы, а во многих случаях по своим качественным показателям являются уникальным сырьём [1, 2]. Годовой экономический ущерб от загрязнения окружающей среды отходами производства и потребления оценивается на уровне 10 % от ВВП.

Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья при получении различного вида продукции и, прежде всего, строительного назначения. Важнейший резерв ресурсосбережения в строительстве – это широкое использование вторичных материальных ресурсов: неорганических отходов теплоэлектростанций и станций обезжелезивания. Одно из наиболее перспективных направлений утилизации промышленных отходов – их использование в производстве строительных материалов, что позволяет удовлетворить потребности в сырье до 40 %. Применение отходов промышленности позволяет на 10 – 30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с их производством из природного сырья [3].

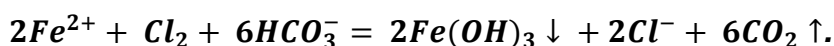
Республика Беларусь не имеет собственного производства железосодержащих пигментов, а потребность в них превышает 5000 тонн в год [4, 5].

В Республике Беларусь не решён вопрос утилизации отходов станций обезжелезивания. Ежегодно на четырёх станциях обезжелезивания Витебска образуется около 3000 тонн железосодержащих отходов. Подземные воды большинства регионов Беларуси характеризуются повышенным содержанием железа. На водозаборе № 4 Витебска вода, подающаяся на станцию обезжелезивания, содержит 3,5 мг/л ионов железа, при санитарно-гигиенической норме – 0,3 мг/л. Повышенное содержание железа в воде придаёт ей буроватую окраску, неприятный металлический привкус, вызывает зарастание водопроводных сетей, является причиной брака в текстильной, пищевой, бумажной, химической промышленности. Повышенное содержание железа в питьевой воде вредно для здоровья человека. При продолжительном введении в организм железа его избыток накапливается в печени в коллоидной форме оксида железа, получившей название гемосидерина, который вредно действует на клетки печени, вызывая их разрушение. Поэтому воду с повышенным содержанием железа необходимо обезжелезивать [6].

Преобладающей формой существования железа в подземных водах является бикарбонат железа (II). Железо встречается также в виде сульфида, карбоната и сульфата. Гидроксид железа может присутствовать в воде в коллоидном состоянии, которое является одной из основных форм его существования. Окисление железа (II) кислородом воздуха происходит по реакции



По стехиометрии на окисление 1 мг железа (II) расходуется 0,143 мг растворённого в воде кислорода. Скорость окисления соединений железа (II) значительно возрастает при хлорировании воды (нормальный окислительно-восстановительный потенциал хлора равен 1,36 В). Соединения железа (II) в присутствии гидрокарбонатов полностью гидролизуются по реакции:



По стехиометрии на окисление 1 мг железа (II) расходуется 0,64 мг хлора.

Обезжелезивание поверхностных вод можно осуществлять лишь реагентными методами, а для удаления железа из подземных вод наибольшее распространение получили безреагентные методы. К реагентным методам относятся: аэрация,

окисление, фильтрование, известкование, электрокоагуляция, катионирование, озонирование. Из применяемых в настоящее время безреагентных методов обезжелезивания воды перспективными являются: вакуумно-эжекционная аэрация и фильтрование, упрощённая аэрация и фильтрование, фильтрование на каркасных фильтрах, ультрафильтрование. Безреагентные методы обезжелезивания могут быть применены, когда исходная вода характеризуется рН не менее 6,7. На водозаборе № 4 Витебска для обезжелезивания воды применяется метод фильтрования на каркасных фильтрах. Сущность обезжелезивания воды по этому методу заключается в том, что ионы железа (II) после окисления переходят в осаждающиеся ионы железа (III). Гидроксид железа, формирующийся в нижней части аппарата, намывается на патрон. Нарастающий на патроне слой гидроксида железа служит контактным материалом для новых постоянно намываемых агрегатов. Авторы настоящей работы установили, что неорганические отходы станций обезжелезивания можно использовать для изготовления высококачественных пигментов. Пигменты являются важными ингредиентами пластмасс, резины, синтетических волокон, бетона, керамики, лакокрасочных и других строительных материалов. Повторное применение пигментов невозможно, поэтому вопрос об экономном их использовании с каждым годом приобретает всё большую актуальность. По литературным данным, основным источником сырья для получения высококачественных синтетических железосодержащих пигментов является металлическое железо и его растворимые соли [4]. В настоящее время наметились определённые тенденции между стремлением к повышению качества выпускаемых синтетических пигментов и использованием дешёвого сырья для их получения, в частности, отходов различных производств. Такими отходами являются: растворы, содержащие соли железа (отработанные травильные растворы), твёрдые соли (железный купорос), твёрдые оксидные и пастообразные гидроксидные железосодержащие отходы (железосодержащие шламы). В литературе нет сведений о получении пигментов из отходов (шлама) станций обезжелезивания.

Химический состав неорганических отходов станций обезжелезивания определялся с помощью методов количественного анализа. В зависимости от сезона и места добычи образцы содержали от 5 до 35 % влаги. Образцы массой от 4 до 11 г высушивались до постоянного веса при 105 – 110 °С. Анализы проводились в усреднённой пробе в трёх параллельных образцах. Качественный анализ показал, что ионы двухвалентного железа в пробах отсутствуют. Для определения ионов трёхвалентного железа был выбран гравиметрический метод осаждения в виде гидроксида, так как определение ионов  $Fe^{3+}$  с помощью жёлтой кровяной соли затруднительно из-за плохого осаждения мелкодисперсного синего осадка и длительного фильтрования. Осаждение ионов  $Fe^{3+}$  проводилось 1,5-кратным избытком  $NH_4OH$  при нагревании согласно методике [7]. Прозрачный фильтрат после осаждения гидроксида железа использовался для определения содержания кальция и магния. Анализ проводился комплексонометрическим методом с помощью трилона Б и индикаторов хромогена чёрного для определения суммы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  и мурексида для определения  $Ca^{2+}$ .

Высушенный шлам с влажностью 2 – 3 % по качественным показателям не уступает строительному пигменту типа «охра» с содержанием оксида железа (III) 18 – 30 %. Размер частиц строительного пигмента не должен превышать 150 мк. Поэтому высушенный шлам необходимо измельчать в шаровой мельнице в течение 2 часов. Установлен температурный режим прокаливания отходов. Учитывая, что соединения железа, кальция и магния разлагаются при следующих температурах:  $Fe(OH)_3$  и основные соли железа – 600 – 630 °С;  $CaCO_3$  – 898 °С;  $MgCO_3$  – 350 °С, шлам прокаливался при 900 °С в течение 2 ч. В прокалённых отходах с помощью метода гравиметрии определялось только содержание железа, так как от этого зависит технология производства строительных материалов. Содержание оксида трёхвалентного железа в прокалённых отходах изменялось в

пределах 68 – 84 %. Прокалённые отходы по качественным показателям соответствуют железному сурику.

Содержание тяжёлых металлов (микроэлементов) в железосодержащем шламе определялось на спектрографе. Установлено, что содержание в отходах большинства тяжёлых металлов незначительно, т.е. не превышает предела чувствительности метода анализа. К таким элементам относятся кадмий, сурьма, висмут, мышьяк, вольфрам, германий, хром, стронций, ванадий, никель, бериллий, скандий, цинк, ртуть, свинец, медь, олово.

Определение технических характеристик пигментов, полученных из отходов станций обезжелезивания, проводилось по стандартным методикам. Укрывистость определялась по ГОСТ «Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости». Для проведения испытаний использовали стеклянную пластинку размером 100х300 мм, толщиной 2 – 2,5 мм, на одной стороне которой имеются три полосы: по краям две полосы, нанесённые чёрной краской, а между ними – полоса, нанесённая белой краской. Ширина каждой полосы 15 мм, длина 250 мм. Непрокалённые и прокалённые отходы растирались с натуральной олифой «Оксоль» и кистью наносились на лицевую сторону поверхности предварительно взвешенной пластинки с тремя полосами, закрашивая площадь 100х250 мм до тех пор, пока полосы на пластинке становятся невидимыми.

Укрывистость определялась по следующим формулам:

1. В расчёте на сухой пигмент

$$X = \frac{(m_1 - m) \cdot 10000}{S}, \quad (1)$$

где  $X$  – укрывистость, г/м<sup>2</sup>;

$m_1$  – масса стеклянной пластинки с нанесённым слоем краски, г;

$m$  – масса стеклянной пластинки до покраски, г;

**10000** – площадь 1 м<sup>2</sup>, выраженная в см<sup>2</sup>;

$S$  – укрываемая площадь стеклянной пластинки, см<sup>2</sup>.

2. В расчёте на малярную консистенцию

$$X = \frac{(m_1 - m) \cdot (100 - m_2) \cdot 10000}{S \cdot 100}, \quad (2)$$

где  $X$  – укрывистость, г/м<sup>2</sup>;

$m_1$  – масса стеклянной пластинки с нанесённым слоем краски, г;

$m$  – масса стеклянной пластинки до покраски, г;

$m_2$  – содержание олифы в краске, г;

**100** – **100** % малярная консистенция;

**10000** – площадь 1 м<sup>2</sup>, выраженная в см<sup>2</sup>;

$S$  – укрываемая площадь стеклянной пластинки, см<sup>2</sup>.

Для определения маслоёмкости пигментов навеску 5±0,1 г помещали в стакан, в который из микробюретки по каплям приливали льняное масло при перемешивании. Приливание масла прекращали в момент образования сплошного комка. Маслоёмкость пигмента вычисляли по формуле

$$M = \frac{V \cdot P \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

где  $M$  – маслоёмкость, г;

$V$  – объём льняного масла, израсходованный на насыщение пигмента, мл;

$P$  – плотность льняного масла, г/см<sup>3</sup>;

100 – 100 г пигмента;

$m$  – масса навески пигмента, г.

Для определения реакции водной вытяжки (рН пигмента) в стакан на 200 мл к навеске  $2 \pm 0,0002$  г пигмента приливали 100 мл дистиллированной воды и кипятили в течение 5 минут. После охлаждения содержимое переливали в мерную колбу ёмкостью 200 мл, добавляли до метки дистиллированную воду и фильтровали. Затем определяли рН отобранной водной вытяжки при помощи рН-метра со стеклянным электродом. В таблице 1 приведены качественные показатели непрокалённых и прокалённых неорганических отходов станций обезжелезивания Витебска.

Таблица 1 – Качественные показатели отходов

Наименование показателя	Значение показателя	
	Непрокалённые отходы	Прокалённые отходы
Внешний вид	Тонкодисперсный порошок оранжевого цвета	Тонкодисперсный порошок тёмно-красного цвета
Степень дисперсности	140 – 150 мкм	140 – 150 мкм
Содержание оксида трёхвалентного железа	18 – 30 % (мас.)	68 – 84 % (мас.)
Укрывистость	60 – 70 г/м <sup>2</sup>	15 – 20 г/м <sup>2</sup>
Потери при прокаливании	–	22 – 25 % (по массе)
Маслоёмкость	30 – 32 г на 100 г пигмента	19 – 20 г на 100 г пигмента
Реакция водной вытяжки (рН)	7,2 – 7,4	7,1 – 7,3

Вторая задача настоящего исследования – разработка неэнергоёмкой, ресурсосберегающей, экологобезопасной технологии утилизации шлама продувочной воды теплоэлектроцентрали (ТЭЦ). Вопрос утилизации отходов ТЭЦ, образующихся после водоподготовки, в Республике Беларусь до сих пор не решён. На многих ТЭЦ для очистки воды от примесей в качестве коагулянта используют сульфат железа. Согласно данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды, ежегодно на ТЭЦ, входящих в состав РУП «Минскэнерго», образуется 3700-3800 тонн железосодержащих отходов (Минские теплоэлектроцентрали № 3, № 4, № 5). Ежегодно на ТЭЦ республики образуется около 14 тысяч тонн сухого шлама (отходов). Периодически, не реже одного раза в год, на ТЭЦ производят чистку ёмкостей, накопившийся шлам сливают в отстойники. Через 2-3 года отстойники освобождают от шлама и вывозят его на свалку. В результате требуются средства на природоохранные мероприятия.

Авторы настоящей работы установили, что прокалённые железосодержащие отходы ТЭЦ могут быть использованы в качестве пигмента и наполнителя в составе фасадной краски. В таблице 2 приведён состав фасадной краски.

Таблица 2 – Состав фасадной краски коричневого цвета

Сополимер акрилонитрила и винилхлорида, кг/мас. %	Растворители, кг/мас. %		Диоктилфталат, кг/мас. %	Прокалённые отходы ТЭЦ, кг/мас. %	Общий вес состава, кг/мас. %
	Диметилформамид	Бутилацетат			
91,8/9,0	255/25	255/25	20,4/2,0	397,8/39	1020/100

Технология производства фасадной краски заключается в следующем: 25 мас. % диметилформамида смешивают с 25 мас. % бутилацетата в ёмкости (реакторе)

при температуре 15 – 25 °С. В полученный смешанный растворитель закачивается насосом диоктилфталат (2 мас.%) и при непрерывном перемешивании загружается сополимер акрилонитрила и винилхлорида (9 мас.%). Растворение сополимера и получение лака происходит в течение 3,5 – 4 часов при непрерывном механическом перемешивании. Полученный лак перекачивается насосом в шаровую мельницу, куда загружаются предварительно отвешенные прокалённые отходы ТЭЦ (39 мас.%). Перетир компонентов производится в течение 10 – 12 часов. Контроль качества перетира производят по прибору «Клин». В таблице 3 приведены свойства фасадной краски.

Таблица 3 – Свойства фасадной краски

Свойства	Единица измерения	Норма оптимальных показателей	Свойства новой фасадной краски
Массовая доля нелетучих веществ	%	56–60	57–59
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20±0,5 °С	с	50–100	65–85
Степень перетира, не более	мкм	100	100
Время высыхания при 20±0,5 °С до степени 3	час	2,0	2,0
Укрывистость	г/м <sup>2</sup>	110–140	115–120
Стойкость к статическому действию воды	час	10	20–22
Атмосферостойкость	год	5–6	9–10

Новая композиция может найти широкое применение в качестве фасадной краски, а также как антикоррозионное покрытие металлических и железобетонных конструкций.

#### Список использованных источников

1. Бусел, А. В. Использование крупнотоннажных бытовых и промышленных отходов / А. В. Бусел // Строительные материалы. – 1994. – № 9. – С. 7-9.
2. Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности : учебно-справочное пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2007. – 368 с.
3. Киушкин, Э. В. Разработка экологически безопасной технологии утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ : автореф. дис. ... канд. тех. наук: 250036 / Э. В. Киушкин // Нижегор. гос. арх. строит. ун-т. – Н.Новгород, 2002. – 21 с.
4. Ещенко, Л. Получение высокодисперсного α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и композиционных пигментов на его основе / Л. Ещенко, В. Салоников // Наука и инновации. – 2004. – № 3. – С. 6-16.
5. Кордилов, В. Д. Разработка технологии пигментов и пигментов-наполнителей на основе железосодержащих отходов : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.17.01 / В. Д. Кордилов // Бел. госуд. технолог. ун-т. – Минск, 2001. – 21 с.
6. Фрог, Б. Н. Водоподготовка : учебн. пособие для вузов / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – Москва : МГУ, 1996. – 680 с.
7. Крешков, А. П. Основы аналитической химии : учеб. для студ. вузов / А. П. Крешков. – 3-е изд., перераб. – Москва : Химия, 1970. – Т. 2. – 456 с.

Статья поступила в редакцию 21.02.2011

## SUMMARY

A resource-saving, ecology-friendly technology to utilize disiron stations and thermal power plants waste has been developed. The chemical contents of the waste and hard metal contents have been studied. The volume of hard metal contents has been defined by atomic-emission analysis. It has been stated that the waste may be used for production of construction pigment and facade paint.

УДК 502.51(476.5)

### **ПРИМЕНЕНИЕ КАРТОГРАФИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ МИНИМИЗАЦИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА ПРИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЯХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ**

*В.Е. Савенок, О.Н. Минаева*

Добыча и переработка нефти, транспортировка, использование и хранение нефтепродуктов (мазута, дизтоплива, бензина, масел) связаны с загрязнением нефтью территорий скважин, чрезвычайными ситуациями при ее транспортировке всеми видами транспорта и по трубопроводам, утечками нефтепродуктов из хранилищ. Аварийные разливы нефти приводят к загрязнению значительных по площади территорий, являющихся районами водосбора различных рек. Последствием нефтяного загрязнения территорий и водных объектов является ущерб здоровью людей и окружающей природной среде, приводящий даже к человеческим жертвам, а также к значительным материальным и финансовым потерям, нарушению условий жизнедеятельности людей, производственной деятельности предприятий.

Обзор литературных источников позволил выделить основные источники попадания нефти в водный объект, провести анализ существующих методов предупреждения разливов нефти и способов ее ликвидации. На основе этого сделан вывод о необходимости повышения качества организации и управления деятельностью государственных контролирующих и надзорных органов власти, крупных предприятий нефтяной отрасли по предупреждению и ликвидации последствий разливов нефти по водным объектам за счет автоматизации обработки разнотипной пространственной информации. Анализ применяемых методов и способов борьбы с аварийными разливами нефти по водной поверхности показал, что недостаточно уделено внимания применению современных информационных систем для прогнозирования последствий воздействия аварийных разливов нефти на окружающую среду, которые учитывали бы весь возможный спектр параметров аварий и морфологические характеристики объекта воздействия (динамические характеристики рек, метеорологические условия, сезонность) [1].

Водно-экологическое картографирование применимо в рамках выполнения основных задач управления водными ресурсами: при разработке современных методов и средств оценки состояния водных объектов и прилегающих территорий с целью своевременного снижения антропогенных воздействий на водные объекты; для оценки роли различных источников загрязнения в общем процессе формирования качества воды, а также отвечает основным стратегическим направлениям совершенствования мониторинга водных объектов, в том числе совершенствованию технологии обработки информации и ведения баз данных о состоянии водных объектов [2].

Водно-экологическое картографирование включает несколько основных направлений: картографирование качественного состояния водных объектов, антропогенной нагрузки на водные объекты и их водосборные бассейны, самоочищения поверхностных вод и условий выноса загрязняющих веществ с водосборных территорий в водные объекты; медико-гигиенической обстановки,