Ep. 6.1
658

# 658

ISSN 0136-3549

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI

# TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

TRANSACTIONS OF TALLINN TECHNICAL UNIVERSITY

## ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ

TALLINN 1988

Ep. 6.7

658

ALUSTATUD 1937

# TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

# ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

# TRANSACTIONS OF TALLINN TECHNICAL UNIVERSITY

УДК 574

## ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ

TALLINN 1988

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Труды ТПИ № 658

ПРОБЛЕМЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ

На русском языке
Редактор Л. Пикков
Техн. редактор М. Тамме
Сборник утвержден коллегией Трудов ТПИ 02.12.87
Подписано к печати 29.03.88
МВ-01326
Формат 60x90/16
Печ. л. 6,25 + 0,5 приложение
Уч.-изд. л. 5,3
Тираж 400
Зак. № 228
Цена 1 руб.
Таллинский политехнический институт,
200108, Таллин, Эхитаяте тее, 5
Ротапринт ТПИ, 200006, Таллин, ул. Коскла, 2/9

Akadeemik Raamatukogu
ENSV TA
TALLINN
Научная библиотека

© Таллинский политехнический институт, 1988

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 547.281.1.674.815

Т.К. Капс, А.В. Силлайыэ, Т.К. Варес

# О ПРОБЛЕМАХ СВОБОДНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА

Санитарные свойства синтетических и древеснополимерных композиционных материалов [ДПКМ], окружающих людей в жилых и рабочих помещениях, в детских учреждениях и учебных заведениях, в транспортных средствах и т.д., находятся в настоящее время в центре внимания общественности и научных исследователей. При этом комплексным образом проводятся исследования в области выделения свободного формальдегида [СФ] [1, 2, 3].

Так как СФ является продуктом природных процессов, определенный фон его всегда окружает человека. Сегодня же, из-за низкой стоимости и высокой реакционной способности, формальдегид находит исключительно широкое применение при изготовлении различных синтетических материалов. В результате появились дополнительные источники СФ, эмиссируемого из текстильных материалов, и конструкционных материалов зданий и мебели, для изготовления которых использовались карбамидформальдегидные связующие. Кроме того, СФ содержится и в продуктах горения топлива в двигателях внутреннего сгорания, в сигаретном дыме и т.д. В области деревообрабатывающей промышленности самое серьезное внимание заслуживают ДПКМ: древесностружечная плита, фанера, клеенные конструкции, паркетные плиты, а также текстильные и отделочные материалы в мебельном производстве.

По имеющимся данным можно предполагать, что в ДПКМ СФ находится во главе клеточных стенок древесины в виде разбавленного раствора (0,05–0,5 %) смеси метиленгликоля (90 %) и его димера (10 %). Эмиссия СФ из ДПКМ представляет собой обычный процесс термодинамического равновесия между жидкостью и паром, по законам которого при нормальных условиях только 0,02 % от СФ находится в паровой фазе. Этим

и объясняется длительность процесса эмиссии СФ. Отделочные материалы, имея более или менее пористую структуру, как правило, могут замедлить процесс эмиссии. Следует отметить, что лаки кислотного отверждения, применяемые широко в мебельной промышленности и для отделки паркета, сами выделяют значительное количество СФ.

Из-за отрицательного влияния СФ на организм человека СФ включен в список вредных веществ и на него установлены предельно допустимые концентрации ПДК. ГОСТом I2.I.005-76 "Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования" установлена ПДК формальдегида в рабочей зоне - 0,5 мг/м$^3$ (класс опасности-2). Такая концентрация достигается мероприятиями промышленной санитарии - техникой безопасности - и не вызывает особых проблем. В эксплуатационных же условиях для древесностружечных плит ДСтП ГОССТАНДАРТом СССР с I984 г. установлено, что в воздух помещений из плит не должен выделяться формальдегид выше среднесуточных ПДК для атмосферного воздуха, т.е. 0,003 мг/м$^3$. Установленная ПДК для ДСтП не может быть достигнута в практике, так как эмиссия СФ из натуральной древесины часто превышает 0,003 мг/м$^3$. В других странах с развитой промышленностью, где регламентируется показатель эмиссии СФ из ДПКМ, установлена ПДК для формальдегида на уровне 0,I - 0,I5 мг/м$^3$. Этим и вызвано "временное согласование" на несоблюдение ПДК на формальдегид при производстве продукции на внутренний рынок и усилия исследователей и промышленности в этой области направлены в основном для обеспечения требований экспортных поставок.

Проблемы соблюдения ПДК формальдегида в воздухе можно решать в трех направлениях - уменьшением содержания СФ в материале, уменьшением выделения СФ из конструкции и уменьшением образования СФ в материале в ходе эксплуатации. Очевидно, что для защиты окружающей среды первостепенным является эмиссия СФ, но интенсивность эмиссии может быть отрегулирована уменьшением содержания СФ в материале или же мероприятиями, препятствующими выделению формальдегида.

Для понижения содержания и эмиссии СФ ДСтП для мебельной промышленности практически можно сделать выбор среди следующих альтернативных решений:

I. Переход на связующие, которые не содержат формальдегида (например - полиуретаны). При этом ухудшаются экономические показатели производства и появляются дополнительные технологические проблемы (адгезия полиуретанового связующего на металлических поверхностях производственной линии).

2. Применение фенолформальдегидных связующих. При этом, однако, удлиняется цикл горячего прессования.

3. Применение карбамидформальдегидных связующих (с молярным соотношением исходных компонентов I:I,05-I,I. Выпускаемые ДСтП соответствуют в общем случае норме EI (ПЧ I0 мг/I00 г), но часто встречаются проблемы с физико-механическими свойствами плит и появляются технологические затруднения.

4. Модифицирование карбамидформальдегидных связующих, например, резорцином или смесью алкилрезорцинов. Проведенные в этой области лабораторные исследования и опытные выработки на промышленной линии позволили уменьшить содержание СФ в ДСтП до уровня группы EI (менее I0 мг/I00 г). Предложенные модификаторы не ухудшают показателей механической прочности плиты, но вызывают некоторое увеличение разбухания.

5. Обработка готовых ДСтП и гнутоклеенных изделий в среде газового аммиака. При расходе аммиака 3 кг на один кубометр плиты обеспечивается понижение содержания СФ до группы EI независимо от исходного содержания. Разработанный технологический процесс внедрен на ТНПО "Стандард".

## Литература

1. Turoski V. Formaldehyde. Analytical chemistry and toxicology advances in chemistry. - Series N 210. - Wash., 1985.

2. Roffael E. Die Formaldehyd-Abgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen - Stuttgart: DRW-Verlag, 1982.

3. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. - М.: Лесн. промышленность, I984. - С.224.

T. Kaps, A. Sillajõe, T. Vares

# About the Problems of Free Formaldehyde


## Abstract

Formaldehyde is widely used due to the high reactivity. Several wood-composite materials may be mentioned, such as particleboards, plywood, plastic parquet, as well as textiles and a large number of finishing materials.

At present it is known that formaldehyde is present in wood-composite materials as a diluted aqueous solution. Due to the gassolution equilibrium, emission of formaldehyde at room temperature is about 0,02 % of its content in the whole material. Despite of this, dangerous concentrations of formaldehyde in air for human health may occur.

There is no unanimous standpoints concerning the allowed limit concentrations of formaldehyde in air. Formaldehyde emission norm in the USSR is 0,003 mg/$m^3$ and in the most of European countries it is 0,1-0,15 mg/$m^3$. The free formaldehyde emission from wood-composite materials can be reduced by modifying the adhesives, by after-treatment of the products with ammonia, or by using the special finishing protective layers.

We have obtained good results by treating particleboards and plywood with ammonia. With ammonia consumption of 3 kg per 1 $m^3$ material the content of free formaldehyde in particleboards is reduced from 50 mg/100 g to less than 10 mg/100 g (by perforator method).

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 628.356

Х.А. Мёльдер

# ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ МАЛЫХ АЭРОТЕНКОВ В СЕЛЬСКИХ ПОСЕЛКАХ ЭСТОНСКОЙ ССР

На основе исследовательских работ кафедры санитарной техники ТПИ и кафедры водного строительства ЭСХА в конце 60-х годов ведущими проектными институтами республики были разработаны технические решения малогабаритных канализационных очистных установок (модификации аэротенков-отстойников, окислительные блоки и циркуляционные окислительные каналы) на суточную пропускную способность 15...700 м$^3$. Установки имеют пневматические или механические системы аэрации и, в основном, предусмотрены для работы в режиме продленной аэрации при малых нагрузках (до 150 мг $БПК_5$/г сут) на активный ил. Проектная эффективность очистки не менее 85...90 % по БПК при себестоимости очистки 3...30 коп/м$^3$. К началу 1987 года в Эстонской ССР эксплуатировалось более 700 установок (общая суточная пропускная способность более 70 000 м$^3$).

Обширные исследования, проведенные в течение 15-20 лет на полупроизводственных установках и в натурных условиях, доказали хорошие результаты работы разработанных сооружений. Это касается особенно установок с пневматической аэрацией.

Регулярная проверка большинства сооружений показала, что количество неудовлетворительно работающих установок составляет не более 15...17 %. На практике во многих случаях имеет место недогрузка сооружений. В связи с этим предлагается секционирование установок.

Основными причинами нарушения работы сооружений являются: поломка механических аэраторов, нарушение рециркуляции активного ила, сезонные гидравлические перегрузки и несоблюдение правил эксплуатации.

Исследование аварий систем аэрации позволило определить, что после I-3-суточного перебоя аэрации процесс биоочистки в аэротенках-отстойниках с пневматической аэрацией (фиксируемый по БПК и азоту) в любое время года восстанавливается за I сутки, а после 7-суточного перебоя соответственно через 3-4 суток.

Так как надежность работы крупных станций выше, целесообразно создавать районные системы канализации с центральными станциями очистки. Разработаны основы экономической оптимизации районных очистных сооружений на базе малых аэрационных установок.

Недостатком обычных аэрационных установок, работающих в режиме низких нагрузок, является малая эффективность по удалению фосфора (I0 %) и азота (20...25 %) из сточных вод. Для интенсификации эффекта очистки от фосфора и азота в аэротенках рекомендуется применение соответственно симультанного осаждения и прерывистой аэрации. Существующие аэротенки-отстойники продленной аэрации после несложного дооборудования могут с успехом использоваться для одновременного удаления фосфора и азота из сточных вод.

В настоящее время ведутся производственные исследования аэротенка циклического действия, оборудованного струйным аэратором. Предположительно это позволит увеличить надежность работы установок при одновременном увеличении эффекта очистки и снижении себестоимости очистки.

H. Mõlder

## The Results of Study and Exploitation of Small Aeration Tanks at Villages in the Estonian SSR

Abstract

The exploitation conditions of small aeration tanks have been studied for about 20 years. A good reliability of plants has been estimated. For effective removal of phosphorus and nitrogen from sewage simultaneous precipitation and periodical aeration have been recommended.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

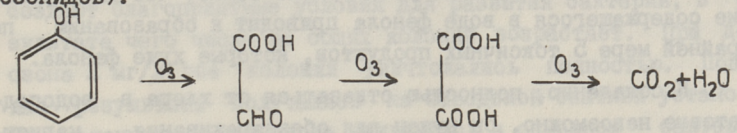
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 628.162.82

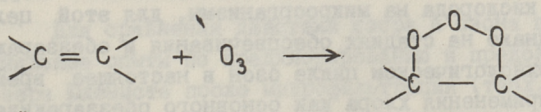
Р.Р. Мунтер, Х.А. Лооритс

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЗОНА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Озон является очень сильным окислителем – его окислительный потенциал в кислой среде 2,07 вольт, а в щелочной среде 1,24 вольта. Большая окислительная способность только у фтора. В реакциях окисления озон участвует обычно одним атомом кислорода, но бывают и реакции, в которых озон входит в состав продуктов всеми тремя атомами (образование озонидов):




фенол — глиоксалевая кислота — щавелевая кислота




двойная связь — озонид

Конечными продуктами окисления всех органических соединений озоном теоретически являются $CO_2$ и $H_2O$. Однако для доведения процесса до них потребуются значительные затраты озона. Например, для полной деструкции фенола, согласно суммарному уравнению реакции и ХПК фенола (2,38 мг$O_2$/мг), потребуется 14 молей озона на 1 моль фенола или 7,14 мг/мг. Проводить такой процесс на практике экономически явно невыгодно. Следовательно, возникает задача управления окислительной деструкцией озона таким образом, чтобы образовались нетоксичные биологически разлагаемые промежуточные продукты окисления при минимальных затратах озона.

Благодаря исключительно хорошим бактерицидным свойствам озон нашел применение в подготовке питьевой воды уже в

конце 19 века. Озон оказывает комплексное воздействие на показатели природной воды: снимает цветность, устраняет неприятный запах, улучшает вкус и дезинфицирует воду. При применении озона, в отличие от хлора, в воде не остается никаких посторонних веществ, а остаточный озон легко разлагается, обогащая очищенную воду кислородом. В то же время хлорирование воды, как это стало известно недавно, приводит к образованию хлорноватистой кислоты $HClO$, которая в результате реакции с гуминовыми кислотами и другими органическими примесями в воде может образовать канцерогенные хлорированные углеводороды, главным образом, хлороформ ($CHCl_3$). Анализы, проведенные на водоочистной станции г. Хельсинки, показали, что после внедрения озона содержание хлороформа в питьевой воде понизилось до 60-80 мкг/л, в то время когда до этого в августе месяце содержание его достигало 400мкг/л [1].

К настоящему времени установлено также, что хлорирование содержащегося в воде фенола приводит к образованию по крайней мере 5 токсичных продуктов, которые хуже фенола.

К сожалению, полностью отказаться от хлора в водоподготовке невозможно, он нужен для обеззараживания магистральных водопроводов. Озон, за счет возбуждающего воздействия свободного кислорода на микроорганизмы, для этой цели не пригоден. Однако на стадиях обесцвечивания и обеззараживания воды в технологическом цикле озон в настоящее время незаменим. От применения хлора как основного обеззараживающего агента пора решительно отказаться и на Таллинской водоочистной станции.

Очень эффективным является устранение цветности природных вод с помощью озона. В природных водах всегда содержатся почвенные гумусовые вещества, представленные фульвокислотами и коллоидными частицами гуминовых кислот, которые придают воде желтоватый оттенок разной интенсивности. Продуктами озонирования гуминовых кислот являются малоокрашенные и бесцветные органические кислоты (подобно продуктам озонолиза фенола) - апокреновая, уксусная, муравьиная, щавелевая кислоты, которые при больших расходах озона медленно окисляются дальше до $CO_2$ и $H_2O$ [2]. Необходимая доза озона для обесцвечивания воды колеблется в широких пределах (1-20 мг/л) в зависимости от свойств сырой воды.

На кафедре процессов и аппаратов химической промышленности ТПИ начались исследования влияния озона на основные показатели воды озера Юлемисте уже с 1960 года под руководством проф. Э.К. Сийрде. Было установлено, что необходимая для достижения стандартной цветности $20^{0}$ доза озона зависит как от цветности исходной воды, так и от ее мутности. С увеличением мутности природной воды эффект обесцвечивания озоном снижается. Влияние озона на бактерии в озерной воде исследовали посредством коли-индекса и определением числа общих колоний бактерий. Коли-индекс озонированной воды уменьшался с 22 до 2 при дозе озона 2 мг/л, т.е. вода соответствовала санитарным нормам. В то же время цветность уменьшалась с $55^{0}$ только до $45^{0}$, что обусловлено трудностями окисления истинно растворимых фульвокислот. Таким образом, дозы озона, обеспечивающие достижение стандартной цветности $20^{0}$, всегда обеспечивают полное обеззараживание воды. Заслуживает внимания факт, что маленькие дозы озона (< I мг/л) создают благоприятные условия для развития бактерий, в результате чего число их общих колоний возрастает. При дозе озона 2 мг/л все колонии уничтожались полностью. Подобные результаты получались на заводской опытной установке. При маленьких дозах озона оживлялись в основном бактерии группы Bacillus subtilis.

Для сравнения действий хлора и озона проводились специальные опыты по предхлорированию и предозонированию воды озера Юлемисте после микрофильтрации (табл. I).

Таблица I

Изменение основных показателей озерной воды в результате коагуляции после предварительной обработки озоном и хлором

| Доза озона, мг/л | Доза хлора, мг/л | После коагуляции | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | мутность, мг/л | снижение, % | цветность, град | снижение, % | биомасса г/м$^{3}$ | снижение, % |
| 8,I | | I,6 | 90,6 | 7 | 8I,6 | 0,I07 | 99,7 |
| | 5,8 | 7,I | 58,2 | I2 | 68,4 | 8,577 | 72,3 |
| 6,9 | | 3,0 | 82,I | I0 | 77,3 | 0,448 | 98,4 |
| | 7,I | 6,4 | 6I,9 | I2 | 72,7 | 7,294 | 73,5 |

Из табл. I ясно видны преимущества озона перед хлором: при предозонировании эффект очистки по снижению мутности в I,3 - I,5 раза, эффект обесцвечивания в I,I-I,2 раза и эффект по снижению содержания биомассы в I,4 раза больше по сравнению с предхлорированием. Очень важен факт, что в результате предозонирования удалось снизить число клеток в I мл на 98-99 %, в результате предхлорирования только на 70 %. Озон улучшает значительно запах и вкус питьевой воды, без особых преувеличений можно сказать, что качество озонированной воды вполне сравнимо с ключевой водой.

Озон оказался незаменимым не только в подготовке питьевой воды, но в еще большей мере при очистке сточных вод различных отраслей промышленности - химической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, анилинокрасочной и т.д. от фенола, цианидов, нефти, ПАВ, амино- и нитросоединений, пестицидов и др. компонентов. При озонировании сточных вод нефтеперерабатывающего завода с начальным содержанием нефтепродуктов от I9 до 33 мг/л при pH = 5,8 удалось довести их концентрацию до 2 мг/л. Очищенная вода была прозрачна и бесцветна. Удельный расход озона составлял 0,5 мг/мг нефти [3].

Хорошие перспективы имеются для использования озона при деструкции биологически неокисляемых ПАА. При удельном расходе озона I,2-I,3 мг/мг ПАА алкилбензолсульфонат окисляется до $CO_2$ через промежуточные продукты - озониды, формальдегид и органические кислоты [4]. На кафедре процессов и аппаратов химической промышленности разработана технология очистки сточных вод целлюлозной, молочной, дрожжевой, анилинокрасочной и др. отраслей промышленности.

Большой практический интерес представляет внедрение озона при очистке сточных вод анилино-красочной промышленности. Данные сточные воды содержат биологические трудноокисляемые нитросоединения, которые интенсивно окрашены и токсичны. Опыты, проведенные с модельными растворами динитронафталина, нитротолуола и динитротолуола показали, что их содержание можно с помощью озона снизить с 550 мг/л до 30-40 мг/л, а цветность с $2000^0$ до $20-25^0$ [5]. Аналогичные результаты были получены нами при озонировании водных растворов анилина, толуидинов и нитротолуола. Отношение $БПК_5$/ /ХПК, характеризующее биоокисляемость сточной воды, воз-

росло в результате озонирования с 0,15 до 0,65, т.е. озонированная вода может быть направлена на дальнейшую очистку в аэротенках.

Озонирование позволяет значительно уменьшить содержание лигнина и его соединений в сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности. Применение озона здесь является единственным решением, т.к. лигнин и его соединения биологически не окисляемы. Расход озона довольно большой - до 6-9 мг/мг органических веществ, но степень деструкции исходных соединений до $CO_2$ и $H_2O$ при этом 70-75 % [6].

Положительные результаты получены при озонировании водных растворов пестицидов [7]. Для снижения содержания карбофоса в воде с 10 мг/л до 2 мг/л необходимо использовать дозу озона 3,5 мг/л, а для полной деструкции карбофоса - 26 мг/л. Метафос с концентрацией 10 мг/л разлагается полностью при дозе озона 4,5 мг/л. Хорошие результаты получены при разложении крайне ядовитых хлорорганических пестицидов (линдан, альдрин, дильдрин и др.) с помощью озона. Однако окисление ДДТ озоном оказалось малоэффективным: для снижения его концентрации на 50 % потребовалась удельная доза озона 55 мг/мг ДДТ.

В отличие от подготовки питьевой воды дозы озона при очистке сточных вод значительно выше и достигают сотен и тысяч мг/л. Поэтому обеспечение экономичности процесса вопрос первостепенной важности. Наиболее целесообразным оказывается комбинирование озонирования с другими методами очистки - коагуляцией, адсорбцией, биоочисткой и т.д.

Особый интерес для гигиены представляет влияние озона на канцерогенные вещества (бенз(а)пирен, N-нитрозоамины и др.). Найдено, что при озонировании растворов, содержащих 100 мкг/л 3,4-бензпирена дозой озона 0,5-1,5 мг/л при времени контакта 0,5 часа можно уменьшить его содержание на 99 %. Эффективность хлорирования была значительно ниже [7].

Озонированием водных растворов N-нитрозодиметиламина (ДМНА) и N-нитрозодиэтиламина (ДЭНА), высокотоксичных и кумулятивных соединений, в концентрациях 250 до 2500 мг/л дозой озона 10 мг/л при времени контакта от 4 до 6 часов была достигнута степень разложения исходных соединений 99,5 - 100 % и показано, что продукты озонирования к ДМНА, так и

ДЭНА в 20 раз менее токсичны, чем исходные НА и не обладают куммулятивными свойствами [8].

Наряду с областью очистки воды и сточных вод озон находит все большее применение для уменьшения газовых выбросов в атмосферу в производстве неорганических и органических продуктов химической промышленности (галогены, кислоты, карбоновые кислоты, анилин, стирол и др.).

Озон в газовой фазе применяют для улучшения санитарно-гигиенических условий хранения пищевых продуктов совместно с холодом как дезинфицирующий и дезодорирующий агент, для улучшения санитарного состояния комбикормового сырья (для уничтожения спор плесневых грибов и патогенных бактерий - сальмонеллы). Рекомендуют его и для применения в практике бытового обслуживания.

## Литература


1. Häikio E. Otsonoinin käytönaotto Helsingin vesilaitoksella. - Helsinki, 1981. - 35.

2. Шевченко М.А., Таран П.Н. Исследование продуктов озонирования гумусовых веществ // Укр. хим. жур. - 1966, 32. Вып. 5. - С. 532-536.

3. Перевалов В.Г., Алексеева В.А. Очистка сточных вод нефтепромыслов. - М.: Наука, 1969. - 224 с.

4. Лукиных М.А. Очистка сточных вод, содержащих синтетические поверхностно-активные вещества. - М.: Стройиздат, 1972. - 96 с.

5. Гаврилов М.С., Герцберг Л.Я., Егорова И.И. Некоторые вопросы озонирования промышленных стоков, содержащих нитросоединения // Хим. пром. Украины.- 1967, № 2. - С. 27-30.

6. Рейзиньш Р., Тупурейне А. Окисление лигнинов сточных вод озоном // Химия древесины.-1975, № 3. - С. 55-60.

7. Влияние озонирования на ароматические, в частности, канцерогенные, углеводороды / А.П. Ильницкий, А.Я. Хесина, С.Н. Черкинский, Л.М. Шабад // Гигиена и санитария.-1968, № 3. - С. 8-11.

8. Гигиенические вопросы обработки городских сточных вод озоном и хлором / М.В. Богданов, А.А. Королев, Н.А. Ветрилэ, О.Р. Михайлов // Тезисы УП Всесоюзного симпозиума по современным проблемам прогнозирования, контроля качества воды водоемов и озонирования. Таллин, 19-21 ноября 1985 года IУ секция: Озонирование воды. - Таллин, 1985. - С. 66-68.

R. Munter, H. Loorits

Using Ozone in Environmental Protection Technology

Abstract

A review of the possible directions for using ozone in environmental protection technology, especially for water and wastewater treatment, is presented. The essential advantages of ozone in comparison with chlorine in desinfection processes of drinking water and for destruction of cancerogenous compounds in wastewaters are shown.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 628.543.2I.094.35

С.В. Прейс, Э.К. Сийрде

# ОЗОНИРОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД С ОДНОВРЕМЕННЫМ УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ

Процесс озонирования содержащихся в сточных водах трудноокисляемых органических веществ, таких как нитросоединения, карбоновые кислоты, протекает медленно и требует больших затрат озона. Рядом авторов для ускорения процесса озонирования некоторых органических соединений предлагается использовать озон с одновременным УФ-облучением [I-4]. Согласно [2] при облучении озона в воде УФ-светом в области от 200 до 300 нм могут образовываться ОН·-радикалы, обладающие более высоким окислительным потенциалом, нежели сам озон [4].

Образование ОН·-радикалов происходит также за счет реакции озона с $OH^-$-ионами, однако, в щелочной среде ОН·-радикалы пассивируются карбонат- и бикарбонат-ионами [5]. Следовательно, применение УФ-облучения может быть выгодным в кислой и нейтральной среде.

В связи с этим представляет значительный интерес, в каких условиях УФ-облучение оказывает наиболее эффективное воздействие на процесс озонирования. Литературные сведения по этому вопросу скудны и порой противоречивы. Так, например, в качестве источника УФ-излучения многие исследователи используют ртутно-кварцевые лампы низкого давления, выделяющие более 80 % энергии в области 253,7 нм, однако, имеются данные об использовании ламп высокого давления [2, 4], имеющих более широкий спектр излучения. Кроме того, в литературе отсутствуют сведения относительно эффективности УФ-облучения применительно к озонированию растворов и сточных вод, содержащих ароматические соединения [6].

## Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны растворы нитробензола, щавелевой и уксусной кислот. Нитробензол является характерным компонентом сточных вод анилино-красочной промышленности и не поддается биологическому окислению [7]. Щавелевая и уксусная кислоты являются продуктами окисления большинства органических соединений [I]. Опыты проводились также с биологически очищенной сточной водой анилино-красочного производства (БОСВ АКП) и сточной водой производства изделий из кожи (СВ КП). Свойства растворов, а также условия проведения процесса озонирования представлены в табл. I. В качестве источников УФ-излучения были использованы ртутно-кварцевые лампы высокого (мощностью 100 и 200 Вт) и низкого (44 Вт) давления. Озонирование проводилось в барботажном реакторе периодического действия объемом 4 л. УФ-лампы были помещены в трубки из прозрачного кварца, вмонтированные в полость реактора. Температура раствора в опытах поддерживалась на уровне 20 $\pm$0,5 °С. Необходимое значение pH устанавливалось и поддерживалось добавлением гидроксида калия или серной кислоты. Концентрацию озона в газе и в воде определяли спектрофотометрически, так же как и концентрацию нитробензола. Количественное определение кислот проводилось титриметрически. Химическое потребление кислорода (ХПК) сточных вод определяли стандартным арбитражным методом.

## Обсуждение результатов

Опыты по озонированию воды и растворов органических соединений показали, что УФ-излучение ламп высокого давления очень слабо воздействует на озон и не влияет на эффективность озонирования. Включение в процесс озонирования УФ-излучения лампы низкого давления приводит к резкому снижению концентрации озона в выходящем газе. Концентрация озона в воде падает почти до нуля, что объясняется фотолитическим разложением озона.

Опыты по озонированию растворов нитробензола показали, что присутствие УФ-облучения не оказывает влияния на ход процесса независимо от вида источника УФ-излучения. Это

Таблица I

Свойства исследуемых растворов и условия проведения озонирования

| № п/п | Органические соединения | Концентрация, (моль/л)·$10^3$ | pH | Вид УФ-лампы | | | Полоса поглощения, нм | Концентрация озона в газе на входе, (моль/л)·$10^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | без облучения | высокого давления | низкого давления | | |
| I. | Дистиллированная вода | – | 3,0–II,0 | + | + | + | – | 0,6–0,75 |
| 2. | Нитробензол | 5,0 | 7,0 | + | + | + | < 333 | 0,6–0,75 |
| 3. | Щавелевая кислота | I0,0 | 4,5–9,3 | + | + | + | < 2I0 | 0,6–0,75 |
| 4. | Уксусная кислота | 20,0 | 3,0–I2,0 | + | – | + | < 2I0 | 0,6–0,75 |
| 5. | БОСВ АКП | I20* | 4,5–7,5 | + | – | + | < 238 | 0,6–0,75 |
| 6. | СВ КП | 480* | 4,5–5,0 | + | – | + | < 278 | 0,6–0,75 |

* – для сточных вод приведены значения ХПК, мг $O_2$/л

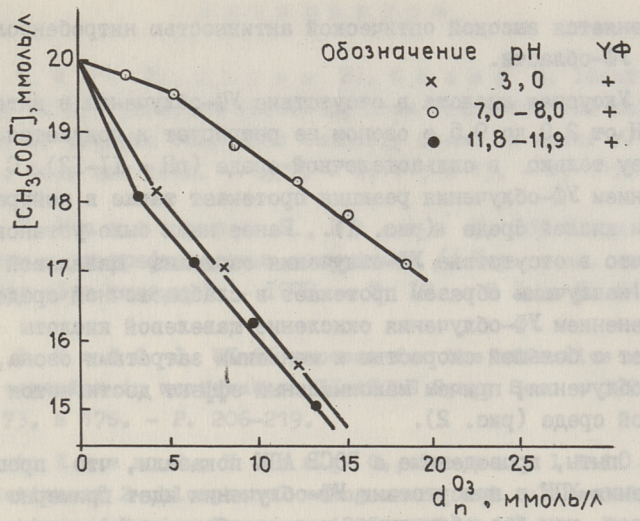



Рис. 1. Концентрация ацетат-иона в зависимости от дозы поглощенного озона ($d_n^{O_3}$) при одновременном УФ-облучении.

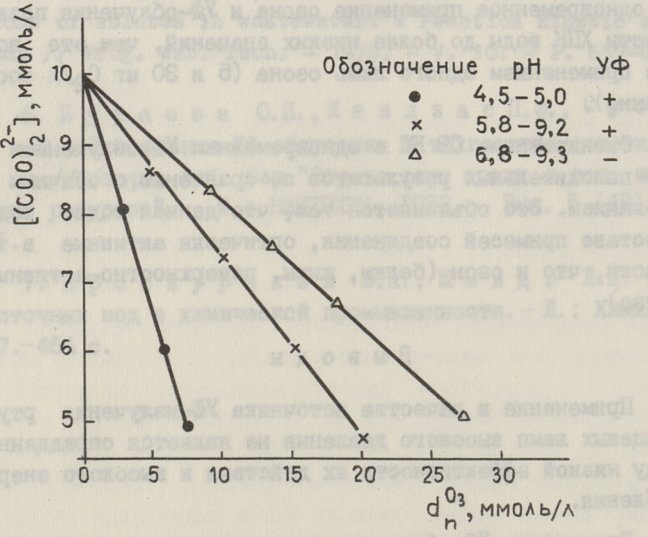



Рис. 2. Концентрация оксалат-иона в зависимости от дозы поглощённого озона ($d_n^{O_3}$) при одновременном УФ-облучении.

объясняется высокой оптической активностью нитробензола во всей УФ-области.

Уксусная кислота в отсутствие УФ-облучения в интервале pH от 2,0 до 9,5 с озоном не реагирует и поддается озонолизу только в сильнощелочной среде (pH = II-I2). С применением УФ-облучения реакция протекает также в нейтральной и кислой среде (рис. I). Ранее нами было установлено, что в отсутствие УФ-облучения озонолиз щавелевой кислоты наилучшим образом протекает в слабощелочной среде. С применением УФ-облучения окисление щавелевой кислоты протекает с большей скоростью и меньшими затратами озона, чем без облучения, причем максимальный эффект достигается в кислой среде (рис. 2).

Опыты, проведенные с БОСВ АПК показали, что процесс снижения ХПК в присутствии УФ-облучения идет примерно втрое быстрее, чем без облучения, хотя затраты озона одинаковы в обоих случаях и составляют для данного образца воды 2,65 мг$O_3$/мг ХПК. Представляет значительный интерес и то, что одновременное применение озона и УФ-облучения позволяет довести ХПК воды до более низких значений, чем это возможно с применением одного лишь озона (5 и 30 мг $O_2$/л соответственно).

Озонирование СВ КП с одновременным УФ-облучением не дало положительных результатов по сравнению с обычным озонированием. Это объясняется тем, что данная вода содержит в составе примесей соединения, оптически активные в той же области, что и озон (белки, жиры, поверхностно-активные вещества).

## Выводы

Применение в качестве источника УФ-излучения ртутно-кварцевых ламп высокого давления не является оправданным ввиду низкой эффективности их действия и высокого энергопотребления.

Применение УФ-облучения лампами низкого давления позволяет повысить скорость проведения процесса озонирования и сократить затраты озона. Выяснено, однако, что УФ-облучение не дает заметного эффекта в случае присутствия в озонируемом растворе веществ, оптически активных в УФ-области.

## Литература

1. Kuo P., Chian E., Chang B. Identification of end products resulting from ozonation and chlorination of organic compounds commonly found in water // Environ. Sci. and Tech. - 1977. - V. 11, N 13. - P. 1177-1184.

2. Накамура С., Эсаки К. Обработка воды озоном и ультрафиолетовым излучением // Пер. с яп. из журн. "Мидзу сёри гидзюцу". - 1978. - Т. 19. - № 3. - С. 241-248.

3. Zeff J. UV-OX process for the effective removal of organics in wastewaters II AIChE Symp. Ser. - 1976. - V. 73, N 176. - P. 206-219.

4. Khan S., Huang C., Bozzelli J. Oxidation of 2-chlorphenol using ozone and ultraviolet radiation // Envir. Progr. - 1985. - V. 4, N 4. - P. 229-238.

5. Hoigne J., Bader H. Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach // Prog. Wat. Tech. - 1978. - V. 10. - P. 657-671.

6. Бурсова С.Н., Кандзас П.Ф., Субботин В.А. Применение УФ-облучения в технологии очистки сточных вод//Обзорн. инф. Сер."Охрана окр. среды и рац. исп.природных ресурсов". - М.: НИИТЭХИМ, 1983. - Вып. 5 (48). - С. 1.

7. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. - Л.: Химия, 1977.-464 с.

S. Preis, E. Siirde

## Waste Water Ozonation with Simultaneous UV-Radiation

Abstract

This article deals with some problems of industrial waste water ozonation with simultaneous UV-radiation. The influence of pH, the type of UV-lamp (high or low pressure) and optical properties of organic compounds were investigated. The original waste waters of aniline-dye and leather industry were also tested. It was shown that the UV-radiation of a low-pressure lamp allows to accelerate ozonation process and to reduce ozone consumption. However, the influence of UV-radiation in presence of UV-optically active organic compounds was not detected.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 663/664.014+664.8.036

А.Г. Канн, М.О. Мандель, Т.Л. Лиеберт

# РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПИВОВАРЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Пивоварение относится к наиболее материалоемким отраслям пищевой промышленности. Доля сырья в структуре себестоимости пива составляет более 75 %. Поэтому выполнение Постановления ЦК КПСС и Совета Министров СССР "Об усилении работы по экономии и рациональному использованию сырьевых, топливо-энергетических и других минеральных ресурсов" имеет в пивоваренной промышленности первостепенную значимость. Целесообразная утилизация отходов и побочных продуктов на пивзаводах позволяет полностью использовать сырье, повысить эффективность производства и предотвратить загрязнение окружающей среды.

При производстве солода образуются следующие вторичные материалы и отходы: зерновые отходы, сплав зерна, солодовые ростки, замочные воды; при производстве пива - отходы при полировке солода, пивная дробина, хмелевая дробина, белковый отстой, осадочные пивные дрожжи, лагерные осадки, диоксид углерода.

Основными отходами пивоваренного производства являются пивная дробина и осадочные пивные дрожжи. В настоящее время эти отходы на большинстве заводах используются в основном в сыром виде на корм скоту. Но без предварительной обработки это очень неэффективно. Для транспортировки разбавленной пивной дробины и дрожжей необходимы большие мощности, а сами отходы малостойки и при хранении быстро теряют часть питательной ценности. При транспортировке имеются потери и загрязняется окружающая среда.

Пивная дробина и осадочные пивные дрожжи могут быть применены в качестве сырья или добавок при производстве других видов пищевых и кормовых продуктов.

Работы по утилизации пивной дробины и осадочных пивных дрожжей на кафедре химии и технологии пищевых продуктов ТПИ были проведены на базе Сакуского экспериментального пивзавода.

При мощности 385,8 тыс. дал пива на Сакуском ЭП образуется 9555 т пивной дробины и 30172 дал осадочных пивных дрожжей в году.

Средние показатели химического состава пивной дробины и осадочных пивных дрожжей СЭП приведены в таблице I.

Таблица I

Химический состав пивной дробины и осадочных пивных дрожжей

| Компонент | Химический состав, % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | пивная дробина | | осадочные пивные дрожжи | |
| | в сыром продукте | в сухом веществе | в сыром продукте | в сухом веществе |
| Сухие вещества | I8-24 | | I4,6 | |
| Кислотность (на молочную кислоты) | 0,3 | | 5,2 | |
| pH | 6,70-7,0 | | 5,0-5,3 | |
| Сырой белок | - | 22,0-26,0 | 7,5 | 5I,0 |
| Жир | - | I,6-3,2 | I,2 | 8,0 |
| Клетчатка | - | I4,6-I6,5 | 0,2 | I,I |
| Зола | - | I,0-3,2 | I,I | 7,5 |
| Углеводы | - | 48,4-54,2 | - | - |
| Fe мг % | | I,5-I,5 | - | 4-4,5 |
| Na мг % | | 60-7I | | 48-49 |
| K мг % | | 80-87 | - | I365-I368 |
| Mg мг % | | 85-I30 | | 90-II0 |
| Zn мг % | | I0-II,5 | | 5-5,5 |
| Cu мг % | | 2,5-3 | | 0,40-0,60 |
| Mn мг % | | 4-4,5 | | 0,I |
| Ca мг % | | 38-74 | | 230-240 |
| Co мг % | | 0,2 | | 0,I3 |
| Ni мг % | | 0,2 | | 0,I3 |
| Pb мг % | | I | | 0,65 |

По данным таблицы I пивная дробина содержит много питательных веществ, в том числе белка. Учитывая ее питательную ценность, которая составляет 0,17–0,23 корм.ед. на I кг свежей дробины [I], и низкую себестоимость, пивная дробина является ценным кормовым продуктом, но имеет короткий срок хранения (24 ч с момента получения потребителем) [2].

Для увеличения срока хранения предлагаем отпрессование и сушку дробины или ее применение в качестве субстрата для выращивания кормовых дрожжей.

Пивную дробину обрабатывали по схеме, приведенной на рис. I.

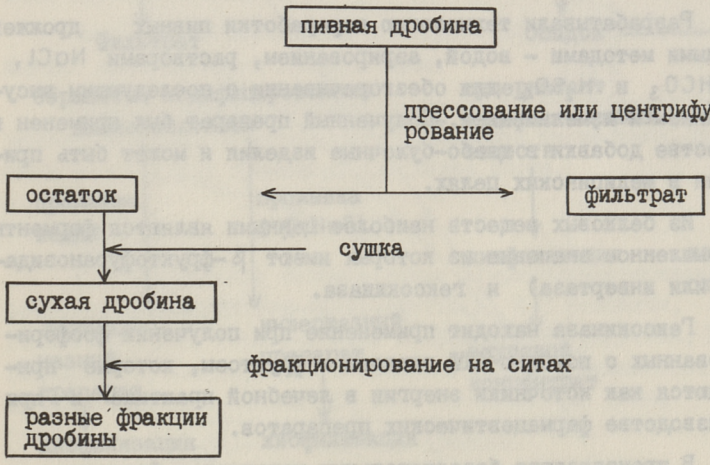



Рис. 1. Схема обработки пивной дробины.

Полученный фильтрат может быть использован в корме для скота, для производства белка [3], в составе питательной среды для выращивания кормовых дрожжей и кормового биомицина [4]. Отпрессованный остаток имеет влажность от 62 до 64 % и может быть применен в качестве корма скота как в свежем, так и в силосованном виде.

Отпрессованный остаток дробины высушивали при температуре 55–60°. Влажность сухого остатка составляла 10 %. Далее проводили фракционирование сухого остатка через сита № 0,5 – 0,7 и определяли химический состав семи разных фрак-

ций. При фракционировании имеет место обогащение мелких фракций белком (до 26 %). Мелкие фракции применяли в качестве добавок в хлебобулочные изделия, для повышения в них содержания белка и балластных веществ.

Особенно ценным отходом пивной промышленности являются осадочные пивные дрожжи, которые богаты белками, витаминами и физиологически активными веществами. Сырые осадочные дрожжи могут быть применены в кормовых целях как высококалорийный белковый продукт, а в переработанном и сушеном виде в качестве медицинских препаратов, добавок в пищевой промышленности, особенно к детскому питанию и в хлебопечении, а также в качестве добавки к комбикорму.

Разрабатывали технологию переработки пивных дрожжей разными методами - водой, аэрированием, растворами $NaCl$, $NaHCO_3$ и $H_2SO_4$ для обезгоречивания с последующим высушиванием и измельчением. Полученный препарат был применен в качестве добавки в хлебо-булочные изделия и может быть применен в медицинских целях.

Из белковых веществ наиболее ценными являются ферменты, промышленное значение из которых имеют β-фруктофуранозидаза (или инвертаза) и гексокиназа.

Гексокиназа находит применение при получении фосфорилированных с помощью АТФ глюкозы и фруктозы, которые применяются как источники энергии в лечебной практике и при производстве фармацевтических препаратов.

В производстве безалкогольных напитков и фруктовых сахарных сиропов целесообразно использовать сахарозу, подвергнутую инверсии. Получение ферментного препарата под названием "Инвертин" с инвертазной активностью сложный процесс, требующий для своего применения также органических растворителей, таких как этанол и толуол, с последующей регенерацией этих веществ [5]. Кроме того, в процессе извлечения инвертазы неизбежно теряются другие активные компоненты осадочных пивных дрожжей.

Нами предложена технологическая обработка пивных дрожжей, с помощью которой можно значительно уменьшить потери других компонентов дрожжей.

Схема обработки осадочных пивных дрожжей приведена на рис. 2. Разрушение клеточной стенки дрожжей осуществляется с помощью дезинтегратора [6].

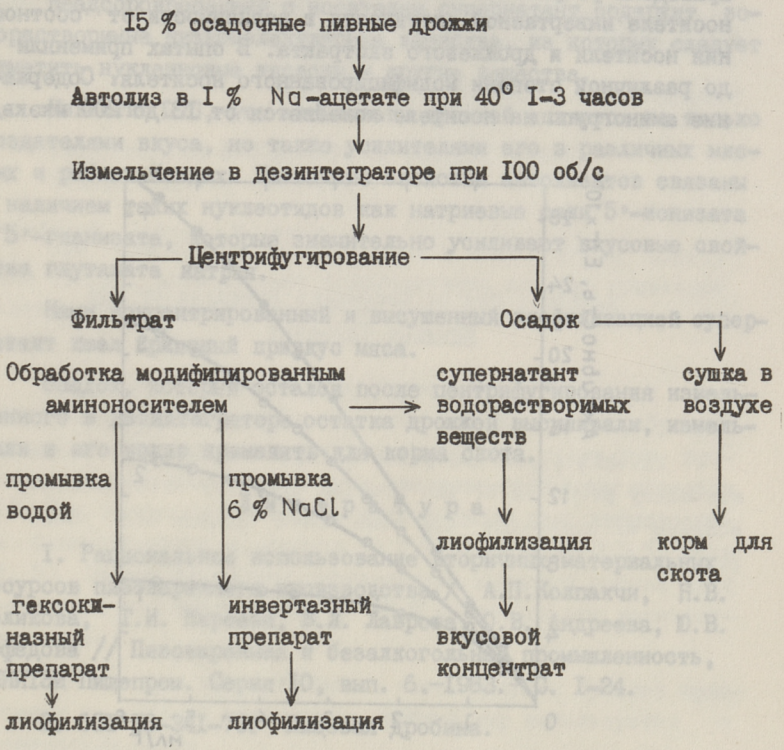



Рис. 2. Схема обработки пивных дрожжей.

Тепловой при 40 °С автолиз пивных дрожжей в присутствии I % Na-ацетата приводит к увеличению растворимых в воде аминного азота и редуцирующих веществ, а измельчение при скорости вращения дисков I00 об/с обработанных клеток дрожжей в дезинтеграторе к увеличению общего растворимого белка, нуклеиновых кислот и других веществ, в том числе ферментов в фильтрационном экстракте. Надо отметить, что инвертазная активность из клеток дрожжей в 80-85 % переходит в водный экстракт.

Фильтрационный экстракт, полученный после центрифугирования и удаления осадка, содержит 2,7 мг/мл белка, инвертаз-

ная активность – 180 Е/мл. Экстракт обрабатывали модифицированным аминоактивированным носителем типа силохрома СХ-2 в колоночных условиях и в реакторе перемешивания. На рис.3 приведены результаты опытов увеличения адсорбированной на носителе инвертазной активности в зависимости от соотношения носителя и дрожжевого экстракта. В опытах применяли 4 до различной степени модифицированного носителя. Содержание аминогрупп на носителе колеблется от 13 до 200 мкэкв/г.

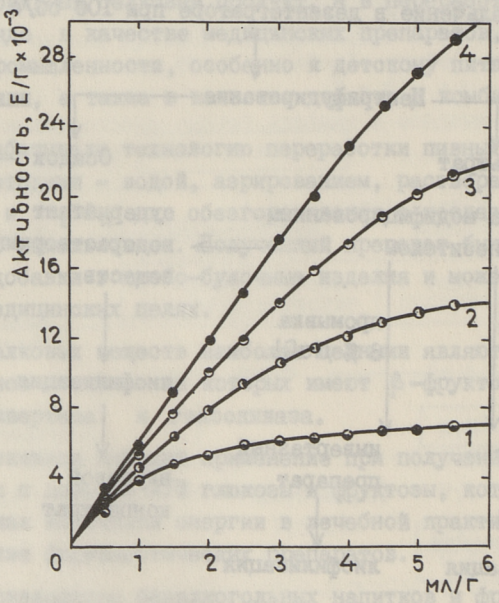



Рис. 3. Из дрожжевого экстракта на модифицированный аминоноситель адсорбированная инвертазная активность в зависимости от количества экстракта. Содержание аминогрупп на носителе (в мкэкв/г): 1 – 12,7; 2 – 50,7; 3 – 101,0; 4 – 203.

В случае носителя № 4 (рис. 3) связывается 31,2 мг/г белка (58,2 % от общего количества), что позволяет получить связанную с носителем инвертазу 3150 Е/г (88,9 %).

Промывка носителя водой позволяет удалить 4,8 мг/г (8,9 %) белка, который имеет гексокиназную активность, определяемую pH-статом при температуре 30° pH 7,5 в присутствии глюкозы и АТФ–Na. Активность – 320 Е-г.

Вторая последовательная промывка носителя 6 % раствором NaCl дает фракцию белка, который имеет инвертазную активность - 18,8 мг (85,8 % от связанного с носителем).

Неадсорбированный с носителем супернатант содержит водорастворимые низкомолекулярные вещества, из которых следует отметить нуклеиновые кислоты и другие вещества.

Известно [7], что автолизаты дрожжей являются не только создателями вкуса, но также усилителями его в различных мясных и рыбных блюдах. Названные свойства автолизатов связаны с наличием таких нуклеотидов как натриевые соли 5'-ионизата и 5'-гианизата, которые значительно усиливают вкусовые свойства глутамата натрия.

Нами концентрированный и высушенный лиофилизацией супернатант имел приятный привкус мяса.

Осадок, который остался после центрифугирования измельченного в дезинтеграторе остатка дрожжей высушивали, измельчали и его можно применять для корма скота.

## Литература


1. Рациональное использование вторичных материальных ресурсов пивоваренного производства / А.П.Колпакчи, Н.В. Голикова, Т.И. Киреева, В.Л. Лаврова, О.В. Андреева, Ю.В. Нефедова // Пивоваренная и безалкогольная промышленность, ЦНИИТЭИ Пищепром. Серия 10, вып. 6.-1983.- С. 1-24.

2. ОСТ 18-341-79. Пищевая дробина.

3. Loncin M., Schornick G. Gewinnung von Proteinkonzentrat. - Brauwelt, - 1977. - Bd. 117, N 3. - S. 43-44.

4. Лернер И.Г. О рациональных способах использования пивной дробины. Рациональное использование и комплексная переработка отходов пиво-безалкогольной промышленности. - М.: ЦИНТИ Пищепром, 1965. - С. 17-32.

5. Яровенко В.Л., Калунянц К.А., Голгер Л.И. Производство ферментных препаратов из грибов и бактерий. - М.: Изд-во Пищ. пром., М., 1970. - 444 с.

6. Behalova B., Beran K. Autolysis of dis-

integrated cells of the yeast Saccharomyces cerevisiae // Acta Biotechnol. - 1986. - Vol. 6, N 2. - P. 147-152.

7. S o m m e r R. Hefeautolysate - Herstellung, Eigenschaften und Anwendung bei Fertiggerichten. - Lebensmitteltechnik, 1984, N 1-2, S. 30-33.

A. Kann, M. Mandel, T. Liebert

## Rational Use of Secondary Products of the Brewing Industry

Abstract

In this paper the possibilities of rational use of secondary products of the brewing industry were studied. The schemes of treatment for the used grains and yeast are presented.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 664.95.002.8

О.В. Таутс, Р.Ф. Тяхт, Э.И. Тедерсоо

# РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ РЫБНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В КОРМАХ

При переработке рыбного сырья в пищу и корма образуются отходы, рациональное использование которых позволяет снизить загрязнение внешней среды и обогатить сырьевую базу.

Основными и биологически более ценными отходами при переработке рыбного сырья являются рыбные бульоны, образующиеся при бланшировании и копчении рыбы, а также при производстве кормовой рыбной муки прессово-сушильным способом [I]. Так составляют потери в виде бульона при производстве бланшированных консервов до 5 % белка и до 3,5 % жира [2, 3]. Потери белка при производстве кормовой рыбной муки составляют по нашим данным до I0 % от общего его количества в сырье.

В настоящее время белковая часть рыбного бульона практически не находит применения, рыбный жир используется в технических целях.

Учитывая высокую кормовую ценность рыбных бульонов, нами изучены возможности их переработки в кормах. Одной из возможностей рационального использования этого сырья является переработка в кормовые эмульсии.

## Материалы и методы

Сырьем для производства кормовых ингредиентов употребляли рыбный бульон рыбомучного цеха Пярнуского рыбокомбината ЭССР. Бульон содержал в среднем I3,7 % сухих веществ, из них 6,4 % белка, 6,2 % жира и 0,3 % минеральных веществ.

Для производства кормовой эмульсии нами была разработана установка, где эмульгирование проводилось при помощи эмульсора УЭ-I; выработанного объединением "Эстсельхозтехника" ЭССР.

Все химические анализы сырья и готовой продукции проведены в соответствии с действующими методами ГОСТов.

Результаты и обсуждения

На основе лабораторных и полупромышленных опытов нами разработана следующая схема переработки рыбного бульона. Центрифугированием бульон разделяется на жировую и водяную белковую фракции, которые подвергаются отдельной обработке.

Поскольку выделенный рыбный жир содержит токсичные для животных примеси, необходима предварительная очистка жира. Нами разработана следующая схема рафинации жира.

Технический рыбный жир продувают водяным паром при температуре I30 °С. Такая обработка жира содействует разложению перекисей и выделению косвенных продуктов разложения. Для гидратизации в жир, подогретый до 40-60 °С добавляют 0,25 %-ный раствор HCl , перемешивают I0-I5 минут и после 30-50-минутного отстаивания отделяют водяной слой. Полученную жировую фазу нейтрализуют I0 %-ным раствором КОН, промывают и сепарируют.

При такой схеме обработки жира кислотное число снизилось в среднем от II,2 до 0,3 мг КОН/г, перекисное число - от 0,8 до 0,I % $J_2$, альдегиды - от I,6 до 0,9 мг в I00 г жира, фенолы - от 4,4 до 0,9 мг в г жира.

Очищенный жир целесообразно добавлять в корм как самостоятельную добавку или переработать в кормовую эмульсию.

Процесс приготовления эмульсии следующий. Стабилизаторы (0,6 весовой части (в.ч.) крахмала или до I0 в.ч. фосфатидов) растворяют в 60 в.ч. обезжиренном рыбном бульоне при температуре 60 °С, добавляют до 30 в.ч. очищенного рыбного жира и эмульгируют в эмульсоре УЭ-I в течение I5 минут (частота вращения вала 48 $с^{-I}$). Полученная эмульсия сохраняется до 48 часов при температуре 20 °С без признаков порчи и расслоения.

Водяную белковую фазу центрифугированного рыбного бульона используют для приготовления кальцинированного белкового концентрата.

Концентрат можно получить способом термокоагулции при температуре 70 °С в присутствии ионов кальция. Для увеличения выхода белка в смеси добавляют 0,I % крахмала. Общий выход выделяемого белка по данному способу составляет 42-6I % в зависимости от исходного содержания белка в бульоне.

Жировые эмульсии на основе рыбного бульона пригодны для изготовления кормовых паст, пропитывания кормовых гранул или использования в виде самостоятельного корма.

Кальцинированный белковый концентрат целесообразно применять как стартерный корм.

Опыты кормления рыб перспективными кормовыми добавками подтвердили их высокую биологическую ценность.

## Литература

I. Быков В.П. Технология рыбных продуктов. - М.: Пищевая промышленность. - 1971. - 261 с.

2. Егорова Н.И. Потери жира и белка с подпрессовым бульоном при производстве кормовой муки // Рыбное хозяйство. - 1981. - № 3. - С. 65.

3. Морозов Н.Л. Сброс и утилизация отходов рыбообрабатывающих предприятий // Рыбное хозяйство.-1981. - № 3. - С. 75.

O. Tauts, R. Täht, E. Tedersoo

## Rational Using of Secondary Products of the Fish Industry for Fodder

Abstract

The possibilities of using fish bouillon and cod-liver oil for fodder emulsions have been studied. These fodder emulsions can be used to steep feeds for pisciculture of cattle-breeding. Technology of preparing emulsions by emulsor УЭ -1 has been elaborated. The composition of fodder emulsions has been presented.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 678.742.2:66.092

Э.К. Пийроя, Э.Я. Пийр

# УТИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ВЫБРОСОВ

Рост производства и потребления пластмасс вызывает непрерывное увеличение количества их отходов. В природных условиях отходы пластических масс не исчезают, так как они не подвергаются процессам гниения под действием микроорганизмов.

Серьезную проблему представляют собой бытовые отходы (отходы потребления). Из-за загрязненности и частичного старения их нельзя использовать как исходный материал при переработке.

Утилизация и обезвреживание пластмассовых отходов развивается в разных направлениях, среди которых можно выделить следующие: использование отходов в составе различных композиций в виде связующих компонентов и термическая утилизация.

Одним из перспективных способов утилизации полимерных отходов является термическое разложение. При этом разрываются углерод-углеродные связи и образуются низкомолекулярные соединения, которые можно использовать как сырье для органического синтеза [1-5].

Цель данного исследования заключается в изучении процесса термической деструкции загрязненных устаревших отходов полиэтилена, который использовался в сельском хозяйстве, а также найти возможности рационального использования полученных продуктов разложения.

Объектом изучения выбран полиэтилен, так как в Советском Союзе его производство составляет около 40 % от общего производства высокомолекулярных соединений, и особенно остро стоит проблема утилизации отходов полиэтилена.

Для опытов использовали изношенную сельскохозяйственную пленку ПЭ, измельченную в виде хлопьев, содержащую 5,9 % минеральных примесей (грязи).

Процесс термического разложения проводили в лабораторном стеклянном вертикальном реакторе колонного типа. В реакторе находилась ситчатая тарелка с отверстиями 0,5 мм. Через расплав ПЭ барботировали горячий инертный газ как теплоноситель с такой скоростью, чтобы на тарелке образовался барботажный слой.

Температуру расплава варьировали от 450 до 525 °С. Образовавшиеся продукты улавливали в конденсаторах. При каждом режиме проведено 10 параллельных опытов.

Из приведенных данных видно, что выход воскообразных продуктов уменьшается с повышением температуры расплава от 98 % (при 450 °С) до 94 % (при 525 °С). Производительность установки повышалась от 5 г/см$^2$·час (450 °С) до 25 г/см$^2$·час (525 °С).

Полученный воскообразный продукт подвергали анализу. Определяли среднюю молекулярную массу, изменявшуюся в пределах 250-285. При этом молекулярная масса повышалась с увеличением производительности установки.

Химический состав продукта определяли на ИК-спектрометре в растворе тетрахлоруглерода. В спектрах обнаружены пики при длине волны 910 см$^{-1}$, что указывает на содержание винильных групп, и очень маленькие пики при длине волны 1720 см$^{-1}$, указывающие на содержание карбонильных групп.

По способу Хаслама и Де Кока [6-8] определяли оптическую плотность, и по оптической плотности - содержание соответствующих групп на 1000 углеродных атомов и в молекуле. Как показали опыты, содержание карбонильных групп не превышает 0,5 на 1000 С. Это содержание так мало, что можно им пренебречь.

Количество двойных связей в молекуле колеблется от 0,5 до 0,6, что подтверждает соотношение алкенов и алканов как 1:1 и 1,2:1. При этом содержание алкенов увеличивается с повышением температуры разложения.

По данным фракционного состава примерно 50 % общего суммарного продукта разложения составляют алканы - алкены с

углеродным скелетом $C_8 - C_{18}$, которые успешно, как показали наши опыты, можно использовать для получения алкилсульфонатов или алкилсульфатов.

Кроме этого алкановую фракцию можно окислить до карбоновых кислот.

Использование высшей фракции $C_{19} - C_{25}$ требует дальнейшего исследования.

## Литература


1. Быстров Г.А., Гальперин В.М., Титов Б.П. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. – Л.: Химия, 1982. – 264 с.

2. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1976. – 440 с.

3. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Л.: Химия, 1984. – 149 с.

4. Вторичное использование полимерных материалов / Под ред. Е.Г. Любешкиной. – М.: Химия, 1985. – 192 с.

5. Полиэтилен и другие полиолефины / Под ред. П.В. Козлова и Н.А. Платэ.–М.: Мир, 1964. – 594 с.

6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976. – 472 с.

7. Хаслам Дж., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров. – М.: Химия, 1971. – 432 с.

8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

E. Piiroja, E. Piir

## Utilization of Polymer Wastes

Abstract

Thermal degradation of utilized polyethylene has been studied in the temperature range from 450 to 525 °C using inert gaseous heat-transfer agents. It was found that $C_8$-$C_{25}$ alkane-alkene hydrocarbons are formed with high yield. Molar ratio of alkane/alkene in the decomposition product is about 1/1. The decomposition products can be successfully used in organic synthesis.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 637.344.6.03:66.067.38

М.К. Фриеденталь, К.Э. Паппель,
А.И. Кёстнер

# КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

При переработке молока на белковые продукты (сыр, творог, казеин) образуется молочная сыворотка (МС), содержащая до 50 % сухих веществ молока, в том числе 20 % белка, 10 % жира, вся лактоза, минеральные вещества и др. В одной тонне МС содержится около 8 кг белка, 45 кг молочного сахара, 3 кг жира и 2 кг солей. В настоящее время в СССР ежегодно образуется более 10 млн. т МС, на предприятиях мясомолпрома ЭССР объем МС составляет 230 тыс. т. В перспективе этот показатель будет расти в связи с ростом производства молочных белковых продуктов.

Несмотря на высокую биологическую и потенциальную потребительскую ценности компонентов МС, она в целом не нашла должного внимания. Малая концентрация составных частей МС, их склонность к быстрой микробиологической порче, а также вредность молочного сахара для определенного контингента людей, страдающих лактазной ( β-галактозидазной) недостаточностью, затрудняют применение МС в пищевых целях. В связи с этим МС, в основном, используется в сельском хозяйстве непосредственно или в сухом виде после распылительной сушки. Следует также отметить, что часто МС превращается в отход и выливается в канализацию, загрязняя водоемы своим высоким содержанием БПК и биогенных элементов.

Утилизация МС является глобальной проблемой, над решением которой работают исследователи многих стран. При этом рассматривается два основных направления ее использования:

1. Микробиологический синтез (получение этилового спирта, кормовых белков, биогаза и т.д.).

2. Физико-химическое разделение отдельных компонентов МС и их модификация для применения в качестве пищевых продуктов или добавок.

Микробиологическое выращивание кормовых дрожжей на основе МС с большим успехом реализовано в колхозе Куусалу. В результате получается продукт - дрожжевая сыворотка, которая содержит 5 % белка и является необходимой кормовой добавкой.

С точки зрения охраны окружающей среды и полного использования компонентов молока в пищевых целях оправдано применение второго направления.

Поставленная цель достигается внедрением новых высокоэффективных технологических процессов переработки МС. В промышленном масштабе широкое развитие получил метод ультрафильтрации для выделения сывороточных белков (I).

Депротеинизированная сыворотка, в свою очередь, путем обратного осмоса, сгущения и кристаллизации является источником производства кристаллического молочного сахара (лактозы).

Несмотря на то, что удельные капитальные затраты на производство I т белковой массы мембранным способом в 4 раза больше по сравнению с традиционным кислотным методом, преимущество ультрафильтрации - это увеличение выхода белковой массы из I т перерабатываемого сырья. Высокая цена готового продукта (3 руб. кг) оправдана высокими потребительскими свойствами продукта, так как получаемые нативные белки более широко можно применять в пищевых целях (2).

В 1986 г. на Выруском комбинате молпродуктов пущен цех производства концентрата сывороточных белков (КСБ) и молочного сахара-рафинада из подсырной сыворотки - крупнейший завод по механизированному производству сычужного сыра и единственное предприятие в СССР, где применяется мембранная технология для переработки МС, оборудование поставлено датской компанией "Пассилак".

Выруский комбинат молпродуктов производит около половины сычужных сыров в республике. В нем установлены линии для переработки 200 т подсырной сыворотки в сутки. Производительность технологической линии по производству КСБ (96 % сухих веществ) и рафинированного лактозного порошка (98,5 % сухих веществ) составляет I,3-2,3 т/сутки и 5--8 т/сутки, соответственно.

Один из продуктов переработки МС - концентрат сывороточных белков - является полуфабрикатом многоцелевого назначения. Он состоит из 58...59 % белка, 7,5...9,0 % жира, 24...25 % лактозы и 3,0...5,0 % минеральных веществ. Белковая часть КСБ содержит высокопитательные белки ( $\beta$-лактоглобулин, $\alpha$-лактальбумин, сывороточный альбумин, иммуноглобулин), имея наивысшую биологическую ценность по сравнению с другими пищевыми белками. КСБ обладает также фармакологическим действием. Исходя из этого, препараты КСБ могут быть, в первую очередь, рекомендованы для приготовления пищи грудным детям, диетических продуктов, безалкогольных напитков с повышенным содержанием белка и т.д. (3). Разработками Таллинского политехнического института показано, что концентрат белков после последующей обработки может быть успешно применен в качестве заменителя яичного белка в кондитерской промышленности.

Вторым продуктом переработки МС, выпускаемым Выруским комбинатом молпродуктов, является молочный сахар. Низкая растворимость и незначительная сладость лактозы, однако, препятствует целенаправленному применению ее в пищевых целях. В основном выпускаемая лактоза используется в фармацевтических целях.

В ТПИ разработан процесс ферментативного превращения лактозы под действием иммобилизованной $\beta$-галактозидазы в смесь глюкозы и галактозы, которая характеризуется улучшенной растворимостью, сладостью и усвояемостью (4). Процесс проводится в биокаталитическом реакторе, конструкция и условия эксплуатации которого разработаны в ТПИ. Использование иммобилизованного препарата позволяет внедрить непрерывный процесс гидролиза и получить продукт высокого качества. Конечный продукт - глюкозо-галактозный сироп может быть применен в качестве заменителя сахара в хлебопекарной и кондитерской промышленностях, при производстве разных напитков и мороженого, а также сгущенного молока и иогурта.

Итак, комплексная переработка молочной сыворотки путем мембранной технологии с последующим ферментативным гидролизом лактозы позволяет производить концентрат сывороточных белков и глюкозо-галактозный сироп для использования их в пищевых целях. Значительно уменьшается загрязнение окру-

жающей среды, так как образование стоков производства минимальное.

## Литература

1. Marshall K.R. Industrial isolation of milk proteins:whey proteins // -Developments in Dairy Chemistry - 1. P.F. Fox., ed. Essex, England: Applied Science Publishers, Ltd., 1982. - P. 339-379.

2. Physico-chemical aspects of dehydrated protein-rich milk products // Proc. of IDF symposium, 1983. - Helsingor-Denmark: Conference Centre LO-skolen, 1983. - 355 p.

3. Фриеденталь М.К., Ребане А.Н. Применение белковых концентратов из подсырной сыворотки // Молочная промышленность, 1987, № 3. - С. 22-24.

4. Теаро Э.Н., Паппель К.Э., Уус Э.Г. Использование иммобилизованного фермента для гидролиза лактозы // Молочная промышленность, 1987, № 4. - С. 15-16.

M. Friedenthal, K. Pappel, A. Köstner

## Complex Treatment of Whole Whey

### Abstract

The production of cheese in the Estonian SSR is one of the main activities of dairy processing and it results in the formation of large volumes of the by-product whey. The chemical composition and nutritional evaluation of whey are presented. To avoid the environmental problems created by the disposal of whey, the main aspects of whey retreatment are discussed. The importance and technical possibilities of manufacturing whey protein concentrates and lactose (on hydrolyzed lactose syrups) are discussed. Various food uses with the whey products are considered.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 663.14:636.087.73

Т.Б. Пальм, А.Э. Ягомяги, Н. Холстинина,
А.И. Кёстнер

# ПРОИЗВОДСТВО КОРМОВОГО МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО БЕЛКА И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В настоящее время уже не приходится доказывать, что необратимые изменения в окружающей среде и загрязнения, вызванные производством, одно из самых серьезных препятствий в освоении новых и размещении старых технологий.

Это в полной мере относится и к сельскохозяйственному производству [1, 2]. Но в то же время, как во всем мире, так и у нас в Эстонии, ощущается острый дефицит кормового белка. Для дефицита кормового белка в нашей республике характерен относительно быстрый рост, в 1970 году дефицит оценивался в 20 тыс. тонн в год, а в настоящее время около 25 тыс. тонн в год [3].

Агропром СССР рекомендует каждой республике, краю, области и т.д. решать проблемы нехватки кормового белка самостоятельно, за счет внутренних резервов [4]. Одним путем является производство дополнительного количества и расширения номенклатуры растительных кормов. Соответствующие планы и программы имеются и в Эстонской ССР [3].

Для уменьшения дефицита кормового белка путем растениеводства, принимая средний урожай 35 ц/га с 10 %-ным содержанием протеина, требуется уже сегодня добавочно 72 тыс. га пахотной земли. Даже при наличии свободного земляного фонда и при применении интенсивной технологии существует реальная угроза возникновения необратимых измерений в виде деградации почвы [2, 5] и эвтрофикации внутренних водоемов, а также и быстрое повышение содержания сульфатов в них вследствие использования большого количества минеральных удобрений [6].

Самым серьезным образом следует учитывать и влияние ядохимикатов – в первую очередь, пестицидов и гербицидов, используемых современным растениеводством в больших количествах. Влияние названных соединений не ограничивается только загрязнением окружающей среды, но и непосредственно действует на здоровье человека [I].

Решая проблемы дефицита получением дополнительного количества растительных кормов, надо учитывать, что растительный белок, как правило, имеет не совсем выгодный для животноводства аминокислотный состав и часто он трудно усвояем [7]. Его необходимо сбалансировать.

Как известно, современная биотехнология представляет определенную альтернативу несбалансированному земледелию в виде производства кормового микробиологического белка (КМБ). КМБ представляет собой биомассу микроорганизмов, чаще всего дрожжей или бактерий, белковая часть которых (50...70 %) имеет более пригодный для животноводства аминокислотный состав, чем растительные белки. Микроорганизмы для производства КМБ можно выращивать на различных средах, основные типы которых:

I) сахаристо-крахмалистое сырье, меласса, кормовое зерно и др.;

2) лигноцеллюлозные материалы (отходы древесины, солома, торф и др.);

3) продукты нефтегазовой промышленности (парафины, метан, метанол, синтетический этанол).

При выборе сырья учитывается следующее. Технологию получения кормовых дрожжей из мелассы или осахаренного сырья можно было бы использовать, но в республике меласса не вырабатывается. Выработка кормового белка на основе осахаренного зерна не мыслима из-за отсутствия соответствующих фондов и уменьшения общей энергетической ценности кормов.

Чисто биологическое получение кормового белка на основе лигноцеллюлозных материалов в принципе является очень перспективным вариантом. Однако к настоящему времени в мировой практике не известны интенсивные технологически и экономически проработанные процессы этого типа, что в данное время не позволяет проектировать рентабельного производства.

Химическая обработка древесины или других лигноцеллюлозных материалов с целью получения КМБ имеет пока много недостатков. Помимо малого выхода продукта предварительная обработка древесины связана с сильным загрязнением воздуха (фурфурол), накоплением большого количества неиспользуемых технологией остатков лигнина и образованием большого количества сточных вод.

Эстонская ССР не имеет местного сырья для крупномасштабного производства КМБ. Цех КМБ при ЦБК им. В. Кингисеппа, работающий на сульфитных щелоках, использует в основном привозное сырье, так как древесина для производства целлюлозы в большей части привозная и увеличение его количества ввиду многих причин не предвидится. Для сравнения укажем, что дрожжевой цех производит в настоящее время 5000 т КМБ в год с 50 %-ным содержанием белка, т.е. в размере одной десятой доли дефицита кормового протеина республики. С точки зрения же охраны среды дрожжевой цех можно рассмотреть как очистные сооружения, использующие стоки ЦБК.

Как показывают расчеты специалистов, из имеющихся ресурсов парафинов хватает для получения лишь части необходимого для производства КМБ. Кроме того, выгодно с точки зрения экономики обосновать производство КМБ при нефтеперерабатывающих предприятиях. Поэтому ясно, что в условиях Эстонской ССР при освоении новых мощностей целесообразно использовать другие виды непищевого сырья: метан, метиловый и этиловый спирты. Хотя очень привлекательно обосновать производство КМБ на базе метана (большие запасы сырья и высокое качество получаемого КМБ), при использовании этой технологии имеется много нерешенных проблем.

Относительно хорошо разработана технология выработки КМБ на базе метанола, но эта технология неизменно связана с закупкой дорогостоящих лицензий и оборудования из западных стран. Отметим, что довольно существенным преимуществом спиртов в качестве субстрата для КМБ является то, что эти соединения хорошо растворяются в воде и усваиваются микроорганизмами лучше, чем менее полярные в воде нерастворимые субстраты.

По сравнению с другими вариантами производства КМБ наибольший интерес представляет применение синтетического этанола в качестве основного сырья по следующим причинам:

I. Этанол не требует дополнительной очистки, следовательно, не выделяется дополнительного количества загрязнителей.

2. Относительно малые расходы на транспорт и хранение, так как расход этанола I,4 т/т КМБ (метанола I,5-I,8 т/т).

3. Среда культивирования не содержит неусвояемых примесей - это позволяет обеспечить высокий коэффициент ( $\geqslant$ 80 %) рециркуляции воды и упрощает очистку сточных вод.

4. В процесс производства отсутствуют вредные выбросы, загрязняющие окружающую среду.

5. Технологический процесс не требует стерильности и поэтому проще, чем процесс на основе метанола.

6. Процесс уже апробирован в СССР и внедрен в ЧССР - продукт рекомендован для кормления сельскохозяйственных животных.

Вернувшись еще раз к сравнению методов устранения дефицита кормового протеина путем производства фотосинтезируемого продукта или производства КМБ, отметим, что биотехнологическое решение требует для размещения завода мощностью до 40 тыс. т КМБ в год вместе со всеми требуемыми, отчасти используемыми в сельскохозяйственных или в других целях, охранными и санитарными зонами, со складами и т.д. ~ 5 га вместо 72 тыс. га, необходимых при традиционном решении проблемы.

Кроме того, при производстве КМБ не используется никаких ядохимикатов. Необходимые питательные элементы азот и фосфор используются в усваиваемых концентрациях, т.е. в гораздо меньших количествах, чем в растениеводстве и их не разбрасывают в прямом смысле слова в природу как это делается с минеральными удобрениями, а, наоборот, заключены в емкости и контролируются в технологическом процессе.

Подытоживая сказанное, подчёркиваем еще раз, что современное развитие биотехнологии позволяет использовать более приемлемую для окружающей среды (и не только для окружающей среды) технологию для решения проблемы дефици-

та кормового белка, чем фактически неконтролируемое с точки зрения охраны окружающей среды наше ежедневное земледелие, несомненно лучший результат для народного хозяйства заключается в внедрении новых биотехнологических мощностей в производстве кормов.

## Литература


I. Одум Ю. Экология. - Т. I. - М., 1986. - 328 с.

2. Maastik A. Vetekaitse põllumajanduses. - Tln., 1984. - 295 lk.

3. Kärt O. Söödaproteiini tootmise programm aastani 2000 // Sotsialistlik Põllumajandus. - 1987. - Nr. 1. - Lk. 7-8.

4. Udam V. Kas ebakompetentsus või pinnapealsus? // Edasi. - 1987. - 18. veebr.

5. Rüütel A. Loomakasvatuse intensiivistamisest tulenevad keskkonnaprobleemid // Kaasaegse ökoloogia probleemid - Trt., 1985. - Lk. 37-39-

6. Loigu E., Kuslap P., Narusk M. Peipsi vesikonna vete mineraalainete sisaldusest // Kaasaegse ökoloogia probleemid. - Trt., 1985. - Lk. 67-70.

7. Воробьева Л.И. Техническая микробиология.- М., 1987. - С. 52-57.

T. Palm, A. Jagomägi, N. Holstinina, A. Köstner

## The Production of Single Cell Protein and Protection of Environment

Abstract

The problem of fodder protein deficiency in Estonia (25000 t/y) needs urgent solution. It seems there are only two ways to solve the problem - in a classical way by intensifying the agriculture and by producing single cell protein (SCP) on the base of imported substrates. The authors discuss the pros and cons of both technology and conclude that the production of SCP is a more realistic way to solve the problem. Moreover, the production of SCP is much more acceptable than intensive agriculture from the point of view of environment protection.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 661.63.09:66.096:5

Р.О. Куусик, А.И. Триккель,
М.А. Вейдерма

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИИ ФОСФОГИПСА

В СССР в производстве фосфорной кислоты ежегодно образуется около 17 млн.т фосфогипса (ФГ) - в зависимости от вида сырья 4,2-6,4 т сухого дигидрата на одну тонну $P_2O_5$ в фосфорной кислоте [1]. По состоянию на 01.01.1983 на предприятиях Минудобрений накопилось 130 млн. т ФГ [2], его количество постоянно возрастает. В настоящее время используется всего лишь 4 % от образовавшегося ФГ - для мелиорации солонцовых почв, в цементной промышленности, для изготовления некоторых строительных изделий и др. [1]. Однако необходимость комплексного использования сырья, создания безотходной технологии и защиты окружающей среды (отвалы ФГ загрязняют воздушный бассейн и грунтовые воды) заставляет изыскивать новые пути утилизации ФГ. Исследовательские и опытные работы по решению этой проблемы ведутся во многих исследовательских и учебных институтах страны, они координируются ГКНТ СМ СССР.

В Таллинском политехническом институте ведутся, начиная с 1975-1976 гг. работы по термическому разложению ФГ с целью регенерации серной кислоты (см. рис. 1). Изучаются процессы восстановления ФГ до CaS (полупродукт производства $H_2SO_4$) или $SO_2$ и (CaO). Особенностью нашего подхода является проведение процесса термообработки в псевдоожиженном слое и применение газовых восстановителей ($CO, H_2$), получаемых в результате неполного сжигания природного газа. Основным видом сырья был взят ФГ из апатитового концентрата, сравнительные исследования проведены с ФГ из различных фосфоритов.

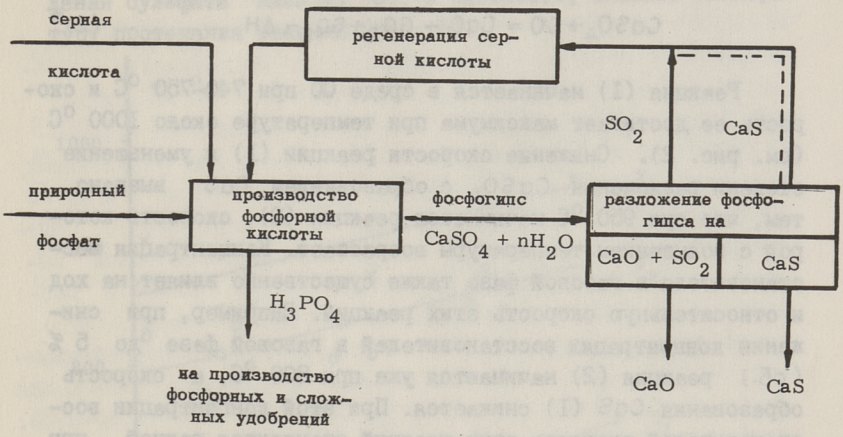



Рис. 1. Схема образца безотходной технологии производства фосфорных и сложных удобрений.

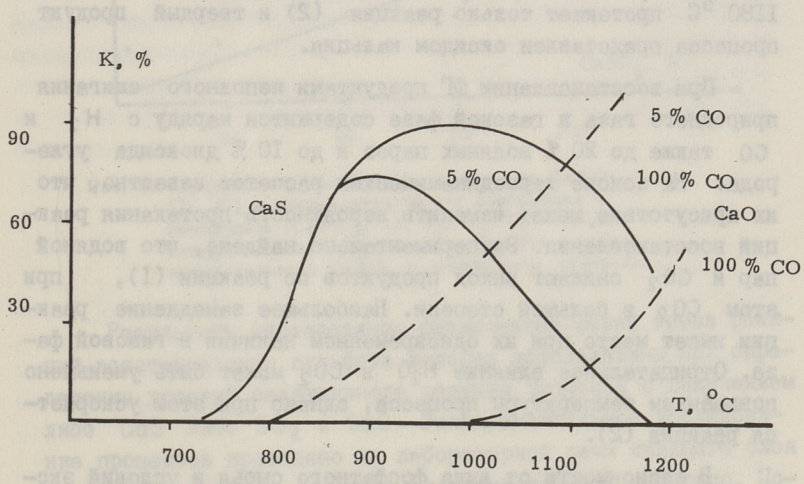



Рис. 2. Влияние температуры процесса (°C) и концентрации восстановителя в газовой фазе на степень разложения $CaSO_4$ (K, %)
———— – по реакции (1), – – – – – по реакции (2) при константной продолжительности опыта.

Взаимодействие указанных газовых восстановителей с $CaSO_4$ (основным компонентом ФГ) протекает по следующим основным реакциям [3-6]:

$$CaSO_4 + 4CO = CaS + 4CO_2 + \Delta H \qquad (I)$$

$$CaSO_4 + CO = CaO + CO_2 + SO_2 - \Delta H \qquad (2)^{*}$$

Реакция (I) начинается в среде CO при 740–750 °C и скорость ее достигает максимума при температуре около I000 °C (см. рис. 2). Снижение скорости реакции (I) и уменьшение степени разложения $CaSO_4$ с образованием CaS вызвано тем, что при 950 °C начинается реакция (2), скорость которой с повышением температуры возрастает. Концентрация восстановителя в газовой фазе также существенно влияет на ход и относительную скорость этих реакций. Например, при снижении концентрации восстановителей в газовой фазе до 5 % (об.) реакция (2) начинается уже при 800 °C, а скорость образования CaS (I) снижается. При этой концентрации восстановителей скорость этих реакций становится равной при I020–I050 °C. При повышении температуры процесса до II50 – II80 °C протекает только реакция (2) и твердый продукт процесса представлен оксидом кальция.

При восстановлении ФГ продуктами неполного сжигания природного газа в газовой фазе содержится наряду с $H_2$ и CO также до 20 % водяных паров и до I0 % диоксида углерода. На основе термодинамических расчетов известно, что их присутствие может изменить вероятность протекания реакций восстановления. Экспериментально найдено, что водяной пар и $CO_2$ снижают выход продуктов по реакции (I), при этом $CO_2$ в большей степени. Наибольшее замедление реакции имеет место при их одновременном наличии в газовой фазе. Отрицательное влияние $H_2O$ и $CO_2$ может быть уменьшено повышением температуры процесса, однако при этом ускоряется реакция (2).

В зависимости от вида фосфатного сырья и условий экстракции фосфорной кислоты ФГ может содержать значительное количество минеральных примесей ( $SiO_2$, соединений фтора, железа и алюминия, неразложенного апатита и др.). Показано, что они не только изменяют состав конечных твердых продуктов, но и условия протекания процесса восстанов-

---

* Примечание: Аналогичные реакции протекают также с $H_2$.

ления сульфата кальция [6], в частности, снижают температуру протекания реакций (рис. 3).

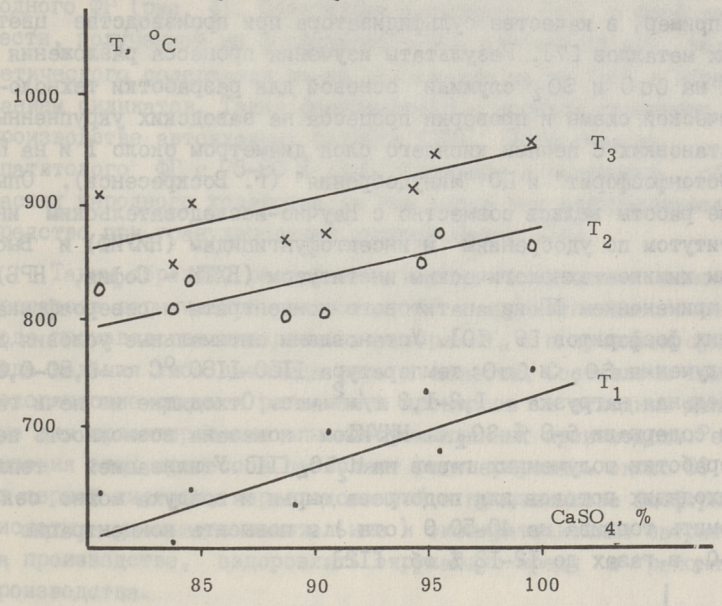



Рис. 3. Характерные температуры разложения $CaSO_4$ (T, °C) в зависимости от его содержания в фосфогипсе ($CaSO_4$, %). $T_1$, $T_2$, $T_3$ – температуры начала, максимальной скорости и конца взаимодействия $CaSO_4$ с монооксидом углерода.

Результаты исследования физико-химических основ реакций восстановления сульфата кальция использованы при определении условий селективного ведения процесса с получением либо CaS либо $SO_2$ и CaO. Экспериментальное исследование процессов проведено на лабораторной печи кипящего слоя с выносной топкой, применяя гранулированный фосфогипс. Показано, что необходимые для получения CaS температурный режим (880–920 °C) и состав газовой фазы ($H_2$+CO =I5–25 %) достигаются при сжигании природного газа при пропан-бутановой смеси с коэффициентом расхода воздуха 0,50–0,55. Степень разложения ФГ из апатитового концентрата, равная 90 %, достигается при этом за 25–30 минут. Введение модифицирующих добавок, в частности, твердого восстановителя и $Fe_2O_3$ может сократить время обработки до I0–I2 минут. Продукт содержал 66–70 % CaS, I0–I4 % CaO и I–2 % $CaSO_4$.

Он может быть использован в качестве полупродукта в производстве серной кислоты либо самостоятельного продукта, например, в качестве сульфидизатора при производстве цветных металлов [7]. Результаты изучения процесса разложения ФГ на CaO и $SO_2$ служили основой для разработки технологической схемы и проверки процесса на заводских укрупненных установках с печами кипящего слоя диаметром около I и на ПО "Эстонфосфорит" и ПО "Минудобрения" (г. Воскресенск). Опытные работы велись совместно с Научно-исследовательским институтом по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ) и Высшим химико-технологическим институтом (ВХТИ - София, НРБ) с применением ФГ из апатитового концентрата и североафриканских фосфоритов [9, I0]. Установлены оптимальные условия для получения $SO_2$ и CaO: температура II50-II80 °С $\alpha$=0,80-0,85, удельная нагрузка - I,2-I,3 т/м$^2$ час. Отходящие из печи газы содержали 6-8 % $SO_2$. НИУИФом показана возможность переработки полученных газов на $H_2SO_4$ [II]. Утилизацией тепла отходящих потоков для подогрева сырья и воздуха можно сэкономить топлива на 40-50 0 (отн.) и повысить концентрацию $SO_2$ в газах до I2-I3 % об. [I2].

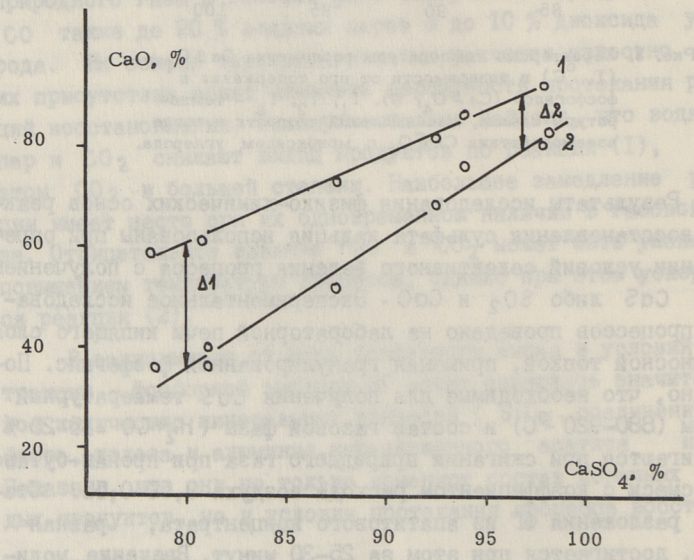



Рис. 4. Теоретически максимальное (1) и фактическое (2) содержание активного CaO (CaO, %) в фосфоизвести в зависимости от содержания $CaSO_4$ (%) в исходном фосфогипсе.

Качество получаемой фосфоизвести зависит от состава исходного ФГ (рис. 4). Содержание активного CaO в фосфоизвести, полученной из фосфоритного ФГ, отстает от его теоретического содержания из-за связывания части CaO с образованием силикатов. Такая фосфоизвесть с успехом применена в производстве автоклавных бетонов [I3]. Фосфоизвесть из апатитового ФГ с 75-80 % CaO применима в различных областях народного хозяйства, в том числе как нейтрализующее средство при гранулировании суперфосфатов [I4].

Таким образом, разработаны научно-технические основы процессов термической утилизации ФГ - крупнотоннажного отхода производства минеральных удобрений, с получением сульфида кальция либо диоксида серы и извести. Составлены технологические схемы и регламенты процессов и исходные данные для проектирования опытно-промышленных производств. Реализация этих процессов позволяет регенерировать около 80 % от серной кислоты, израсходованной в производстве фосфорной кислоты, уменьшать капитальные и эксплуатационные затраты на производстве, оздоровлять окружающую среду в районах производства.

## Литература

I. Стрежнева И.Н., Кузнецова Л.Ф., Петрова В.С., Маслакова Д.М. Ресурсы вторичного сырья на предприятиях Минудобрений и пути их использования. Исследование и разработка малоотходных производств минеральных солей // Труды УНИХИМ. - Вып. 57. - Свердловск. - I987. - С. 7-I3.

2. Блохин Ю.Н., Бондаренко В.М., Катунина А.Б. Фосфогипс и его физико-химические свойства // Труды НИУИФ. - Вып. 243. - М., I983. - С. 32-38.

3. Colussi I., Longo V. Decomposicione riduttiva del solfato di calcio // Rassegna Chimica. - 1974. - 26, N 1. - 14-30.

4. Куусик Р., Триккель А. Термический анализ сульфата кальция в восстановительной среде // Изв. АН ЭССР. - Хим. - I985. - 34, № I. - С. 58-62.

5. Триккель А., Куусик Р. Влияние диоксида углерода и водяных паров на восстановление сульфата кальция моноксидом углерода // Изв. АН ЭССР. Хим. - 1986. - 35, № 4. - С. 275-279.

6. Kuusik R., Saikkonen P., Niinistö L. Thermal Decomposition of Calcium Sulphate in a medium of Carbon Monoxide // Journal of Thermal Analysis. - 1985. - Vol. 30. - P. 187-193.

7. Состояние и перспективы решения проблемы комплексного использования отходов и бедных руд, содержащих гипс // Термохимические способы обогащения и переработки бедных руд и отходов горно-химических предприятий. Обз. инф. - М.: НИИТЭХИМ. - 1985. - 40 с.

8. Куусик Р.О., Куусk А.А.-М., Вейдерма М.А. Исследование кинетики процесса разложения фосфогипса в псевдоожиженном слое. // Хим. пром-сть. - 1981, № 7 - С. 409-411.

9. Солодянкина Н.Л., Борисов В.М., Скоробогатов В.А. и др. Термохимическое разложение фосфогипса // Хим. пром-сть, 1981, № 3. - С. 27-29.

10. Борисов В.М., Виденов Н.Б., Солодянкина Н.Л. и др. Термохимическое разложение фосфоритного фосфогипса на сернистый газ и известь в псевдоожиженном слое // Хим. пром-сть, 1982, № 9. - С. 541-542.

11. Епифанов В.С., Борисов В.М., Солодянкина Н.Л. и др. Исследование технологических параметров процесса разложения фосфогипса на известь и сернистый газ // Хим. пром-сть 1986, № 10. - С. 613-615.

12. Тинт П.А., Куусk Р.О. Утилизация тепла при термической переработке фосфогипса на сернистый газ и известь // Труды Таллинского политехн. ин-та. - 1983. - № 542. - С. 85-93.

13. Куусик Р.О., Вейдерма М.А., Веретевская И.А., Валдре Ю.А. Фосфоизвесть как вяжущее для автоклавных бетонов // ВНИЭСМ. - Пром.строит. мат. Сер. 8. Пром-сть автоклавных материалов и местных вяжущих. ЭИ. Отечественный опыт, 1984. - Вып. 9. - С. 4-6.

14. А.с. (СССР) № 1150245. 15.04.85 БИ № 14.

R. Kuusik, A. Trikkel,
M. Veiderma

## Studies on the High Temperature Processes for Utilizing Phosphogypsum

Abstract

A complex of physico-chemical studies has been carried out to create the basis for the processes of the reductive decomposition of phosphogypsum (the impure by-product of the manufacture of phosphoric fertilizers) to produce calcium sulphide or sulphuric acid and lime.

The technological regimes for the processes and the recommendations for the process design in semiindustrial conditions have been worked out.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 620.193+502.55:625.7:546

Р.Э. Метсик, Ю.Я. Меренди,
А.А. Халлик, Э.Я. Талиметс

# О ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЕ ДОРОГ ОТ СНЕЖНОГО ПОКРОВА

Известно, что применение хлоридов в борьбе с зимней скользкостью дорог вызывает усиленную коррозию автотранспортных средств, разрушает автодороги, повреждает природу.

В Таллине в период 1985/1986 гг. применяли 8489 т поваренной соли, а в 1986/1987 гг., из-за особенно низких средних температур, меньше - 4769 т [1].

В Эстонской ССР в основном для обработки дорог применяют смесь песок - поваренная соль, имеющую повышенную агрессивность в отношении металлов. Обрабатываемая хлоридами площадь дорог в эти годы в Таллине составляла 3,62 млн. $м^2$. Среднее количество хлоридов на улицах - 2,34 кг/$м^2$ в 1985/1986 гг. и 1,32 кг/$м^2$ в 1986/1987 гг. (норма 2 кг/$м^2$).

С дорог соль попадает на транспортные средства и в почву, обуславливая коррозию автомашин и подземных металлоконструкций, а также оказывает вредное влияние на жизнедеятельность растений.

Если обычно содержание хлоридов в почве не превышает 0,044 %, то в окружности автомобильных дорог, на расстоянии 3 метров и в глубине грунта 0,8 метров, содержание хлоридов в 5-10 раз выше [2].

В семидесятые годы определение хлорид-ионов в листьях деревьев в городе Таллине показало, что около 50 % исследованных деревьев были сильно повреждены хлоридами (содержание хлорид-ионов выше 0,9 %) [1].

В восьмидесятые годы употребление хлоридов для очистки дорог от снега уменьшилось, что отразилось и в результатах определения содержания хлорид-ионов в листьях деревьев.

Так весной 1985 года из 100 деревьев, исследованных в городе Таллине, неповрежденными оказались 16 (содержание $Cl^-$ меньше 0,2 %), мало поврежденными - 61 (содержание $Cl^-$ 0,2-0,6 %), средней поврежденностью - 14 (содержание $Cl^-$ 0,6-0,9 %), а сильно поврежденными - 9 деревьев (выше 0,9 % $Cl^-$). Хотя это значительно меньше, чем в 70-х годах, зимнее содержание дорог должно обойтись без повреждения природы и транспортных средств.

Для изучения влияния противогололедных материалов на коррозию автомобилей проводились натурные испытания в течение 1985-1986 годов [3]. Образцы стали Ст.3 закрепили к автомашинам примерно 40 см от поверхности дороги. Пробег автомашин по улицам г. Таллина был 2500-3000 км в месяц. Для сравнения были выставлены образцы в промышленной атмосфере города. Результаты испытаний, а также характеристики эксплуатационных и климатических условий, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Коррозия автомобилей в различных условиях эксплуатации

| Месяц испытания | Скорость коррозии мг/м$^2$·ч | | | Средние темп. °С | Количество осадков, мм | Количество соли на дорогах, кг/м$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | с гаражированием в теплом гараже | без гаражирования | в атмосфере | | | |
| 01 | 60 | 96 | 14 | -5 | 94 | 7,0 |
| 02 | 43 | 47 | 12 | -13 | 15 | 3,8 |
| 03 | 90 | 111 | 17 | -2 | 24 | 3,5 |
| 04 | 20 | 40 | 18 | 1 | 71 | 0,2 |
| 05 | 10 | 25 | 8 | 9 | 43 | - |
| 06 | 5 | 16 | 9 | 12 | 89 | - |
| 07 | 5 | 15 | 14 | 15 | 52 | - |
| 08 | 4 | 28 | 25 | 16 | 182 | - |
| 09 | 17 | 39 | 35 | 10 | 145 | - |
| 10 | 9 | 34 | 30 | 9 | 101 | - |
| 11 | 28 | 46 | 15 | -2 | 112 | 2,3 |
| 12 | 35 | 45 | 13 | -5 | 88 | 4,4 |

Результаты опытов (таблица I) показывают, что скорость атмосферной коррозии в зимних условиях 3–7 раз меньше, чем скорость коррозии образцов, экспонированных на автомашинах. Это связано главным образом с агрессивным воздействием смеси песок–соль.

Зимой, когда на дорогах использовали соль, гаражирование уменьшает скорость коррозии в среднем 40 %.

Следует добавить, что наиболее вредным со стороны кородирующего действия является применение смеси хлорида натрия и песка. Применение раствора хлорида натрия позволяет несколько снизить коррозию автомобилей.

Лабораторно было исследовано агрессивное действие некоторых наиболее широко применяемых противогололедных материалов–хлоридов на коррозию стали, а также возможности уменьшения их коррозионной агрессивности.

Результаты опытов (табл. 2) показывают, что агрессивность хлоридов уменьшается в ряду $NaCl > CaCl_2 > MgCl_2$. Скорости коррозии Ст.3 в 3 %–ных растворах хлоридов при комнатной температуре соответственно I45, 97 и 8I мг/м$^2$.ч (длительность опытов – 36 суток), т.е. скорость коррозии стали в растворе $CaCl_2$ составляет 67 %, а в растворе $MgCl_2$ 56 % от скорости коррозии в растворе NaCl [4]. В качестве ингибиторов изучали одно– и двузамещенные фосфаты натрия, а также некоторые удобрения – суперфосфат, двойной суперфосфат и ненейтрализованный суперфосфат. Полученные данные показывают, что в растворе NaCl удобрения, особенно простой суперфосфат, являются эффективными ингибиторами.

В растворе $CaCl_2$ более эффективным ингибитором является однозамещенный фосфат натрия. Применение суперфосфата уменьшает скорость коррозии в восемь раз. Наилучшим ингибитором в растворе $MgCl_2$ является двузамещенный фосфат натрия. Примеси суперфосфата уменьшают скорость коррозии в растворе в 5 раз. Однозамещенный фосфат натрия мало влияет на скорость коррозии стали в растворе $MgCl_2$.

Таблица 2

Скорости коррозии и ингибиторные эффекты при коррозии Ст. 3 в различных растворах солей

| Наименование 3%-го раствора хлоридов | Наименование 0,5%-й добавки ингибитора | Скорость коррозии, $мг/м^2 \cdot ч$ | Ингибиторный эффект, раз | Характер поражения |
|---|---|---|---|---|
| NaCl | двузамещенный фосфат натрия | 84,2 | I,7 | пятнами |
| | однозамещенный фосфат натрия | 22,5 | 6,4 | равномерный |
| | суперфосфат | 3,9 | 37,I | точечный |
| | двойной суперфосфат | 5,8 | 24,9 | то же |
| | ненейтрализованный суперфосфат | I0,4 | I3,9 | равномерный |
| | - | I44,5 | I,0 | равномерный |
| $CaCl_2$ | двузамещенный фосфат натрия | 2,3 | 42,3 | точечный |
| | однозамещенный фосфат натрия | 0 | $\infty$ | равномерный + точечный |
| | суперфосфат | I0,9 | 8,9 | то же |
| | двойной суперфосфат | II,8 | 8,2 | точечный |
| | ненейтрализованный суперфосфат | I4,I | 6,9 | равномерный |
| | - | 97,2 | I,0 | равномерный |
| $MgCl_2$ | двузамещенный фосфат натрия | 0 | $\infty$ | равномерный |
| | однозамещенный фосфат натрия | 9I,6 | 0,9 | пятнами |
| | суперфосфат | I7,9 | 4,5 | точечный |
| | двойной суперфосфат | I7,5 | 4,6 | равномерный + точечный |
| | ненейтрализованный суперфосфат | I4,3 | 5,7 | патнами + + точечный |
| | - | 8I,I | I,0 | равномерный |

## Выводы

1. Скорость коррозии стали зимой, в условиях обработки дорог хлоридами, до 15 раз больше чем летом. Скорость коррозии автомобилей при применении хлоридов 3-7 раз выше скорости коррозии в атмосфере.

2. Примерно 80 % из деревьев около дорог в г. Таллине повреждены солью, применяемой для обработки дорог.

3. Агрессивность химической обработки дорог можно уменьшить, применяя вместо поваренной соли хлориды кальция или магния.

4. Прибавление к соли при противогололедной обработке дорог фосфатов, а также фосфатных удобрений, существенно уменьшает скорость коррозии стали.

## Литература

1. Metsik R., Merendi J., Lepasalu L. Teede keemiline jää- ja lumetõrje ning autotransportide korrosiooni vähendamise võimalusi. - Tln. 1987. - 20 lk.

2. Treial H. Tänavate soolatamisest // Rahva Hääl.-1985.-N 25.

3. Метсик Р.Э., Халлик А.А. Коррозия автотранспорта при различных климатических и эксплуатационных условиях // Сланцевая промышленность. - 1987. - № 7. - С. 12-15.

4. Метсик Р.Э., Халлик А.А. Влияние различных хлоридов на коррозию металлов // Сланцевая промышленность. - 1986. - № 6. - С. 17-19.

R. Metsik, J. Merendi, A. Hallik, E. Talimets

## Chemical Protection of Roads from Snow

Abstract

The methods and materials of chemical de-icing and the influence of these materials on the environment and cars has been investigated. The possibilities of decreasing the influence has been observed.

The inhibitory effect of phosphates on corrosion in the mixture with sand – salt has been determined.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 622.364(474.2) + 631.811.2.095.337

Л. Вийсимаа, Х. Хёдреярв

# МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ФОСФОРИТАХ ЭСТОНИИ

Фосфориты сложены большей частью из фосфатных минералов апатитовой группы. Сопутствующими минералами в фосфоритах являются кварц, глауконит, кальцит, доломит, сидерит, барит, гипс, циркон, полевые шпаты, монацит и др. Сложный минералогический состав фосфоритов обуславливает наличие в них большого числа элементов-примесей. Многие из них концентрируются в количествах, значительно превышающих их среднее (кларковое) содержание в земной коре [1].

Фосфориты Эстонии являются также комплексным минеральным сырьем, содержащим кроме фосфора макро- или микроколичества других элементов. Наличие многих примесных элементов в эстонских фосфоритных рудах отмечено в работах [1-2]. Сравнение элементарного состава образцов руды и концентратов после флотационного обогащения показывает, что большинство примесных компонентов концентрируется при обогащении вместе с фосфатным минералом вследствие замещений в кристаллической решетке апатита. Содержание их в концентратах в 1,5-3 раза выше, чем в руде. В настоящей работе изучен микроэлементный состав образцов фосконцентратов, полученных из руды нового Раквереского месторождения Эстонии, а также, для сравнения, эксплуатируемого в настоящее время Маардуского, фосфоритов и апатитов других месторождений.

С помощью инструментальных методов анализа (нейтронной активации, рентгено-спектрального, атомно-абсорбционной спектрофотометрии) в фосконцентратах определено содержание около 30 примесных элементов, которые по диапазону концентраций могут быть разделены на три группы.

| | Концентрация, г/т | Элементы |
|---|---|---|
| I | $10^2$–$10^3$ и более | Na, Mg, Al, Mn, Fe, Cl, Br, F, Ba, Ce, Sr, Y |
| II | 10–$10^2$ | Sc, V, Cr, Co, Pb, Mo, Sb, Zn, Rb, Cu, W, La, Nd, Sm, Hf |
| III | менее 10 | Cd, Lu, Ta, As, Tb, Ho, Tm |

Приведенные данные показывают многообразие сопутствующих элементов в эстонских фосфоритах и подтверждают необходимость комплексной оценки фосфатного сырья.

Элементы-примеси представляют интерес с различных точек зрения и, в соответствии с этим, могут быть классифицированы следующим образом (необходимо иметь в виду, что деление это относительное и некоторые элементы могут входить одновременно в различные группы).

I. Питательные элементы, являющиеся микроудобрениями – бор, цинк, медь, марганец, молибден, селен, кобальт и др. Оптимальное содержание их в удобрениях повышает питательную ценность продукта, стимулирует рост растений, а избыток или недостаток приводят к снижению урожая и заболеваниям растительных и животных организмов.

Таблица I

Содержание некоторых микроэлементов в фосфатном сырье
(определено атомно-абсорбционной спектрофотометрией)

| Образцы | Концентрация, г/т | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Mn | Zn | Cu | Pb | Cd |
| Фосфориты | | | | | |
| Раквере | 741 | 63 | 76 | 82 | 5,5 |
| | 825 | 67 | 81 | 51,5 | 5,5 |
| | 648 | 20 | 29 | 53 | 6,3 |
| Маарду | 718 | 18 | 29 | 116 | 5,3 |
| Каратау | 1196 | 98 | 17 | 64 | 6,6 |
| Марокко | 18 | 245 | 32 | 39 | 21,7 |
| Апатиты | | | | | |
| кольский | 207 | 17 | 26 | 35 | 4,8 |
| ковдорский | 222 | 18 | 13 | 38 | 5,4 |
| финский | 320 | 13,5 | 9 | 42 | 6,0 |

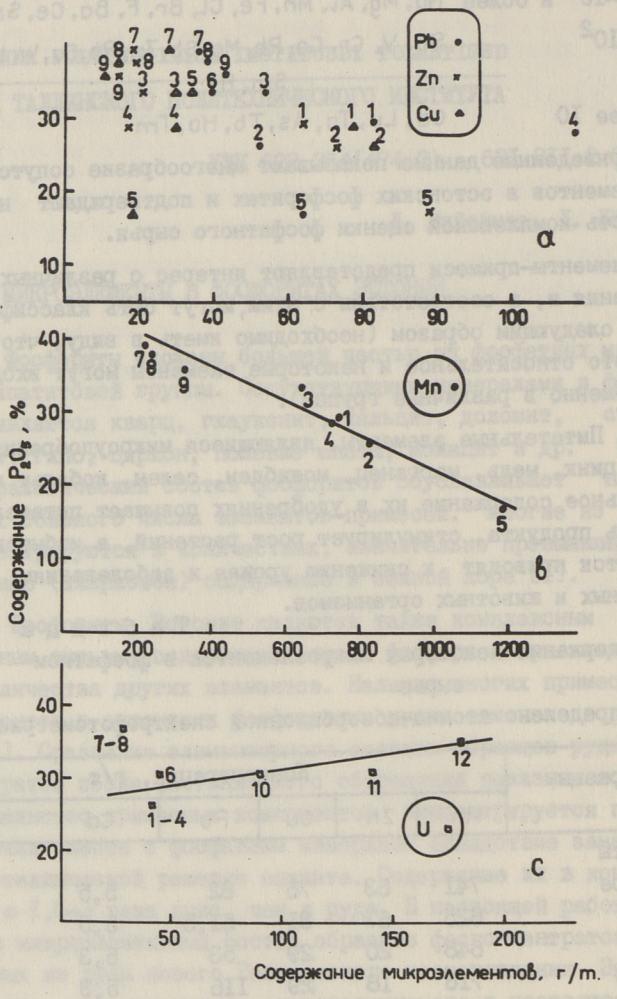



Рис. 1. Корреляционная зависимость между $P_2O_5$ и примесными микроэлементами.
Месторождения: 1–4 – Эстония; 5 – Каратау; 6 – Марокко; 7 – Хибины; 8 – Ковдор; 9 – Финляндия; 10–12 – (по литературным данным) Коссейр, Израиль, Флорида.

Из таблицы I видно, что эстонские фосфориты характеризуются повышенным, по сравнению с апатитами, содержанием некоторых питательных элементов (Cu, Zn, Mn). Хотя эти концентрации недостаточны для обеспечения питания растений, они должны определяться и учитываться при производстве удобрений, обогащенных микроэлементами, и расчете вносимых добавок.

2. Ценные сопутствующие элементы, находящие широкое применение в различных областях народного хозяйства при ограниченной сырьевой базе и сравнительно высоких ценах на готовые продукты. К ним относятся фтор, лантаноиды, иттрий, стронций, уран и другие редкие металлы. При рациональном комплексном использовании фосфатного сырья необходимо предусматривать утилизацию этих компонентов.

Содержание в эстонских фосфоритах фтора и редкоземельных элементов, их распределение при кислотной переработке сырья на удобрения и возможность попутного выделения рассмотрены нами ранее [3-4]. Концентрация стронция в эстонских фосфоритах на порядок ниже, чем в кольском апатите и составляет 2500-3000 г/т, поэтому утилизация его известным методом [5] является малоэкономичной.

По содержанию урана эстонские фосфориты значительно уступают фосфоритам других месторождений (рис. I с) и не могут в настоящее время рассматриваться в качестве сырьевого источника. Отмеченная для осадочных фосфоритов линейная зависимость между содержанием фосфора и урана [6] подтверждается и для фосфоритов Эстонии. Отклонение от прямой для кольского и ковдорского апатитов объясняется, по-видимому, их вулканическим происхождением.

3. Компоненты, оказывающие негативное влияние на ход основного технологического процесса, например, вызывающие вспенивание пульпы, потери азотной кислоты при разложении, снижение скорости отделения нерастворимого остатка и т.д. К ним относятся железо, магний, алюминий, щелочные металлы, хлор. Содержание этих элементов служит основой для первичной классификации эстонских фосфоритов по модулям примесей [7], определения технологической характеристики сырья и выдачи рекомендаций по переработке различных разновидностей.

4. Токсичные и радиоактивные элементы, представляющие опасность загрязнения окружающей природной среды – фтор, свинец, ртуть, кадмий, мышьяк, уран, торий. Необходимо обеспечение постоянного контроля содержания этих элементов в сырье и удобрениях для оценки экологической ситуации и своевременного ограничения допустимых концентраций.

Как показали наши определения (табл. I), содержание кадмия в эстонских фосфоритах не превышает 6,3 г/т и находится на уровне, характерном для фосфатного сырья в целом [8]. Повышенное содержание кадмия установлено в марроканском фосфорите, что ограничивает его применение в производстве кормовых фосфатов. Содержание мышьяка в маардуском фосконцентрате составляет 0,3 г/т, в образцах раквереского месторождения концентрация этого элемента находится ниже предела обнаружения. Анализ лабораторных партий удобрений (нитрофоски и двойного суперфосфата) показал, что концентрирования этих токсичных элементов в процессе переработки сырья на удобрения не происходит. Превышение концентрации свинца в I,5–2 раза для маардуского фосфорита по сравнению с другими видами сырья связано, по-видимому, с сульфидоносностью ракушечников [2]. Положительной корреляции между фосфором и свинцом для исследуемых образцов не обнаружено (рис. Iа).

Определение микроэлементного состава фосфоритов Эстонии дает более полную характеристику комплексного минерального сырья, способствует выбору рациональных методов его переработки, показывает необходимость контроля загрязнения окружающей среды в районах разработки фосфоритных месторождений и применения фосфорных удобрений.

## Литература

I. Холодов В.Н. О редких и радиоактивных элементах в фосфоритах // Тр. ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. – 1963. – Вып. I7. – С. 67–I08.

2. Петерсель В., Минеев Д., Лоог А. О минералогии и геохимии оболовых песчаников и диктионемовых сланцев Северной Эстонии // Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. – 198I. – Вып. 56I.–С. 30–49.

3. Вийсимаа Л.П., Оясте Ю.К., Вейдерма М.А. Утилизация фтора при азотно-кислотной переработке эстонских фосфоритов // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1986. - № 619. - С. 15-22.

4. Вийсимаа Л., Вейдерма М. Выделение редкоземельных элементов при переработке эстонских фосфоритов. - Изв. АН ЭССР. - Химия. - 1987.- Т.36.-№ 2.- С. 98-102.

5. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / Под ред. Гольдинова А.Л. и Копылева Б.А. - Л.: Химия, 1982. - 207 с.

6. Habashi F. The recovery of uranium from phosphate rock // 2nd Int. Congr. on Phosph. Comp. Proc. - Boston, 1980. - P. 629-651.

7. Аасамяэ Э., Вейдерма М.Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки. - Изв. АН ЭССР. - Химия. - 1983. - Т. 32. - № 4. - С. 242-245.

8. Andersson A., Hahlin M. Cadmium Effects from Phosphorus Fertilization in Field Experiments // Swedish J. Agric. Res., 11. - 1981. - P. 3-10.

L. Viisimaa, H. Hödrejärv

Microelements in the Phosphorites of Estonia

Abstract

The need of the determination of microelements in the phosphate rock is caused by the enormous scale of the fertilizer industry, a chance of valuable microelements loss during the processing of the rock, a danger of environment pollution by toxic microelements.

In the concentrates of the Estonian phosphorites about 30 microelements can be found. They can be divided into groups by their concentrations: $10^2 - 10^3$ g/t; $10 - 10^2$ g/t and less than 10 g/t. The microelements are classified as nutritives (Cu, Zn, Mn etc.), worth to utilize (F, lanthanides, Sr etc.), complicating processing (Fe, Mg, Al etc.), toxic and radioactive (Pb, Cd, As, U etc.).

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 662.613.1.552.521

Л.И. Пец, П.А. Ваганов

# МИКРОЭЛЕМЕНТЫ ШЛАКА И ЛЕТУЧЕЙ ЗОЛЫ ДЫМОВЫХ ТРУБ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ, РАБОТАЮЩИХ НА СЛАНЦЕ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

В течение нескольких десятилетий на ГРЭС Эстонской ССР ежегодно сжигается около 20 млн тонн сланца [1]. При зольности сланца 50 % имеем 10 млн. тонн золы. Поступающий на золоотвалы шлак составляет ~20-25 % (2 млн. тонн), полностью используемая в народном хозяйстве летучая зола - 70--75 % (~7 млн.тонн), не улавливаемая электрофильтрами и попадающая в атмосферу летучая зола дымовых труб - 0,5 %(0,05 млн. тонн). Следовательно, техногенными отходами при сжигании сланца являются шлак и летучая зола дымовых труб.

Все золоотвалы отчуждают и загрязняют земельные массивы. Экономический ущерб от отчуждения 1 тыс. га под золоотвал Прибалтийской ГРЭС, рассчитанный по экономической оценке земли, превышает 1 млн руб.[2]. Загрязнение почвы, самих золотоотвалов и близлежащих участков, грунтовых вод, прибрежных морских вод не может вызывать сомнения.

Летучая зола дымовых труб поступает в атмосферу и происходит аэрозольное загрязнение воздуха. Осаждаясь зола попадает на листья деревьев, открытые части растений, почву и водные поверхности, она становится источником загрязнения пищи и воды содержащимися в ней макро- и микроэлементами.

Ранее нами были определены содержания макро- и микроэлементов в золе сланца-кукерсита из всех агрегатов котельной установки Прибалтийской ГРЭС [3, 4]. Для окружающей среды опасны элементы, содержание которых в шлаке и золе превышает околокларковые количества элементов в почве. Особенно это относится к токсичным элементам. Токсичность эле-

Таблица I

Потенциально очень токсичные и относительно распространенные элементы в шлаке

| Содержание, г/т | Pb | Zn | Cu | Ag | Au | Cr | Mn | Co | Ni | V | Mo | Sb | As | Se |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Почва | I0 | 50 | 20 | 0,I | | 20 | 850 | 8 | 40 | I00 | 3 | | 5 | 0,0I |
| Шлак | I3 | 8I,5 | 24,5 | 0,I | 0,005 | 53 | 620 | 4 | 29 | 34 | 5,5 | 0,4I | 9 | 0,I |
| $K_{обогащ.}$ | I,3 | I,6 | I,2 | I,0 | | 2,6 | 0,7 | 0,5 | 0,7 | 0,34 | I,8 | | I,8 | I0 |
| Производство т/год | 26 | I63 | 50 | 0,2 | 0,0I | I06 | I240 | 8 | 58 | 70 | II | I,0 | I8 | II |

Таблица 2

Потенциально очень токсичные и относительно распространенные элементы в золе дымовых труб

| Содержание, г/т | Pb | Zn | Cu | Ag | Au | Cr | Mn | Co | Ni | V | Mo | Sb | As | Se |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Почва | I0 | 50 | 20 | 0,I | | 20 | 850 | 8 | 40 | I00 | 3 | | 5 | 0,0I |
| Зола дымовой трубы | I63,5 | I83,6 | 33 | 0,5 | 0,0I9 | 85,8 | 3I0 | 6,4 | 53 | 39 | I2,3 | I,63 | 45,I | 0,6 |
| $K_{обогащ.}$ | I6,3 | 3,6 | I,65 | 5,0 | | 4,3 | 0,36 | 0,8 | I,3 | 0,39 | 4,I | | 9 | 60 |
| Производство т/год | 8 | 9 | I,6 | 0,02 | 0,00I | 4,3 | I5,5 | 0,3 | 2,6 | 2,0 | 0,6 | 0,08 | 2 | 0,03 |

Таблица 3

Потенциально токсичные, но очень плохо растворимые элементы в шлаке

| Содержание г/т | Ba | Ti | Hf | Zr | Nb | Ta | W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Почва | | 4600 | 6 | 300 | | | |
| Шлак | I53 | 2I50 | 2 | 74 | 7 | 0,8 | 0,8 |
| $K_{обогащения}$ | | 0,47 | 0,3 | 0,25 | | | |
| Производство т/год | 300 | 4300 | 4 | I48 | I4 | I,6 | I,5 |

Таблица 4

Потенциально токсичные, но очень плохо растворимые элементы в золе дымовых труб

| Содержание г/т | Ba | Ti | Hf | Zr | Nb | Ta | Ir |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Почва | | 4600 | 6 | 300 | | | |
| Шлак | 256 | 2870 | 3,6 | I20 | II | I,9 | 0,002 |
| $K_{обогащения}$ | | 0,6 | 0,6 | 0,4 | | | |
| Производство т/год | I3 | I43,5 | 0,2 | 6,0 | 0,5 | 0,I | $I0^{-4}$ |

мента еще зависит от формы его нахождения. Поэтому содержание элемента и его токсичность не всегда симбатны. При неизвестной форме нахождения элемента можно говорить только о потенциальной токсичности. По своей токсичности химические элементы классифицируются различно. Авторы статьи, имея данные по содержанию более чем 50 элементов, используют классификацию, охватывающую примерно такое же количество элементов [5]. По этой классификации элементы по токсичности разделены на три группы: некритические (I9), очень токсичные и распространенные (I8); токсичные, но очень плохо растворимые или очень редкие (I4). В данной статье рассматриваются микроэлементы шлака и золы, относящиеся к двум последним группам.

Для определения возможной степени загрязнения почвы тем или иным элементом рассчитаны коэффициенты обогащения, представляющие собой отношение содержаний элемента в шлаке (или золе) и в почве. Из приведенных в таблицах данных следует, что шлак и зола дымовой трубы способны обогащать почву Pb, Zn, Cu, Cr, Mo, As, Se. Эти элементы в свою очередь можно разделить на две группы: микроэлементы,

выполняющие функцию микроэлементных удобрений и потенциально токсичные микроэлементы. Многолетние работы агрохимиков Эстонской ССР доказывают, что плодородие почв республики повышается при внесении микроэлементов Cu, Mo, Co, Mo, B, I [6]. Следовательно, Cu и Mo шлака и золы могут быть микроэлементными удобрениями, а Pb, Zn, Cr, As, Se - потенциально токсичные микроэлементы, загрязняющие окружающую среду.

## Выводы

1. Шлак и летучая зола дымовых труб электростанций, работающих на сланце-кукерсите имеют содержание ряда микроэлементов выше, чем почвы. На основании коэффициентов обогащения выявлена эта группа микроэлементов: Pb, Zn, Cu, Cr, Mo, As, Se.

2. В почве Cu и Mo шлака и золы дымовых труб могут выполнять функцию микроэлементных удобрений.

3. Pb, Zn, Cr, As, Se для почвы являются потенциально токсичными микроэлементами.

## Литература


1. Ыйспуу Л.М., Рейнсалу Э.Я., Роотамм Р.Э. О динамике качества сланца по электростанциям за 1960-1981 годы и до 2005 года // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1983. - № 547. - С. 3-13.

2. Ходоровская С.В. Эффективность использования золошлаковых отходов ТЭС. - Вопросы экономики - 1981. - № 10. - С. 132-135.

3. Пец Л.И., Ваганов П.А., Кнот И., Халдна Ю.Л., Швенке Г., Шкир К., Юга Р.Я. Микроэлементы в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС// - Горючие сланцы. - 1985. - 2. - № 4. - С. 379-390.

4. Пец Л.И., Ваганов П.А., Шкир К. Лактаноиды в золах сланца-кукерсита Прибалтийской ГРЭС // Горючие сланцы. - 1986. - 3. - № 4. - С. 419-425.

5. Wood J.M. Biological cycles for toxic elements in the environment // Science. - 1984. - V. 183. - P. 1049-1052.

6. K a l m e t R. Mikroelemendid ENSV maaviljeluses. - Tln., Valgus, 1979. - Lk. 172.

L. Pets, P. Vaganov

## Microelements of Slag and Fly Ash of Oil-Shale Thermoelectric Power Plant Chimneys and the Environment

Abstract

Slag and fly ash of oil-shale thermoelectric power plant chimneys contain a number of microelements more than the soil: Pb, Zn, Cu, Cr, Mo, As and Se.

For soil Cu and Mo can be used as fertilizers, Pb, Zn, Cr, As and Se being toxic.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543; 502.3

Х. Хёдреярв, Р. Отт

# О ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛАХ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ЭСТОНИИ

На круговорот тяжелых металлов в природе сильное влияние оказывает прогрессирующая человеческая деятельность, и, в частности, расширение эксплуатации рудников. Не менее важно накопление природных и технических материалов, содержащих тяжелые металлы, в районах интенсивной промышленности и сельского хозяйства, а также в крупных городах.

Окрестности металлургических предприятий и рудников, как правило, находятся под строгим контролем ведомств техники безопасности и охраны природы. В то же время такие объекты, как топливо, строительные материалы, удобрения, пластмассы и др., содержащие тяжелые металлы в микроколичествах (ниже 0,I %), в настоящее время считаются второстепенными и маловажными загрязнителями. Более глубокий анализ этих объектов показывает их значительную роль как источников тяжелых металлов в высших организмах.

Определение степени загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами осложнено, так как движение их в системе источник – биологический объект зависит от множества неконтролируемых факторов. В большинстве случаев отсутствуют точные расчетные критерии для оценки степени аккумуляции тяжелых металлов в организмах. Поэтому исследователи предпочитают применять для определения нагрузки тяжелых металлов в конкретной экосистеме экоиндикаторы, т.е. природные объекты, принадлежащие к данной экосистеме, и способные отражать ее состояние.

В последнее время значительно возрос объем информации о распространении тяжелых металлов в Эстонии. В качестве экоиндикаторов использованы снег [I, 2], природные воды и донные отложения [3], торф [4, 5], лишайники [6] и крупные

млекопитающие (лось) [7]. Из токсических металлов исследованы ртуть, кадмий, свинец, а из биометаллов медь, цинк и марганец. Последняя группа служит индикатором для определения нарушения жизнедеятельности организмов, так как пределы концентраций этих металлов в нормальных условиях строго ограничены.

В данной работе изучены некоторые представители характерных индикаторных объектов для экосистем Эстонии. Все анализы проведены методом атомноабсорбционной спектрофотометрии с предварительной минерализацией образцов кислотами. В сборе проб участвовали исследователи из Выртсъярвеской лимнологической станции, Лесного института и Общества охотников Эстонии.

I. Донные отложения природных вод

Многие соединения тяжелых металлов малорастворимы в воде и оседают вместе со взвесями органического и неорганического происхождения. Скорость осаждения, и, следовательно, длительность пребывания тяжелых металлов в водной фазе, зависит от скорости течения, содержания солей, pH, температуры и др. факторов. По этим причинам содержание тяжелых металлов в воде лабильно и не характеризует падающую на водную систему нагрузку тяжелых металлов. Поэтому часто обращаются к донным осадкам как более устойчивым экоиндикаторам водоемов. Кроме того, относительно стабильная вертикальная структура донных отложений в углублениях позволяет исследовать хронологию изменения содержания тяжелых металлов.

Применение донных отложений в качестве экоиндикаторов затруднено подготовкой проб для анализа. Предпочтение отдается недеструктивным методам, таким, как рентгенофлуоресцентный спектральный анализ или нейтронактивационный анализ. Более доступными и универсальными являются все-таки атомноабсорбционная спектрофотометрия, вольтамперометрия, потенциометрия и др., при помощи которых можно анализировать только растворы. Выбор того или другого способа растворения определяется необходимостью получения информации об общем содержании тяжелых металлов или ограничением того содержания, которое отражает подвижную фракцию, т.е. не связан-

ную с силикатной частью. Для получения общего содержания донные отложения подвергают щелочному сплавлению или обработке фтористоводородной кислотой. Для получения более важной с экологической точки зрения подвижной части тяжелых металлов, прибегают к разным методам выщелачивания. Нами применена для разложения донных отложений концентрированная азотная кислота или при определении ртути смесь азотной и серной кислот. Анализировали фракцию осадка с размером частиц ниже I мм. Данные о содержании тяжелых металлов в донных отложениях малых озер приведены в табл. I.

2. Серый лишайник - Hypogymnia physodes.

Особый интерес представляют для исследователей растения, питающиеся непосредственно из атмосферы (омбротрофические). Содержание тяжелых металлов в этих растениях отражает их атмосферную нагрузку. Одними из наиболее известных видов являются лишайники - эпифиты, растущие на деревьях [8]. Имеются литературные данные о содержании тяжелых металлов в сером лишайнике в странах Северной Европы [9, I0]. Несмотря на эпифитность, отмечена зависимость содержания тяжелых металлов от субстрата роста. Наиболее часто в качестве опытного материала служил лишайник с сосны. Для химического анализа следует брать неизмельченные и промытые образцы. Пробы лишайников в табл. 2, имеющие № рег. выше 906, промыты дважды дистиллированной водой. Несоблюдение правил очистки проб может привести к серьезным искажениям результатов.

3. Лось - Alces alces.

Лось является одним из наиболее часто встречаемых крупных обитателей в лесах Эстонии. Поэтому получение опытного материала о содержании тяжелых металлов у крупных млекопитающих несложно. Наиболее подходящими органами для анализа являются печень и почки, представляющие собой центры депонирования тяжелых металлов. Интерес представляют также легкие как органы, которые отражают количество тяжелых металлов, поступающих в организм при дыхании. Содержание тяжелых металлов в органах лосей зависит от региона, срока

Таблица I

Тяжёлые металлы в донных отложениях (мг.кг$^{-I}$ сухого вещества)

| № п/п | Местонахождение | Дата год,м-ц | Ртуть | Свинец | Кадмий | Медь | Цинк | Марганец | № рег. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0I | Валгаский р-н,оз.Каарма | 84.07 | I,8 | I0,I | <0,I | I0,95 | 64,7 | 47I | I652 |
| 02 | " ,оз.Пяйдла | 84.07 | 0,2I | 9,7 | <0,I | II,9 | 63,3 | 599 | I653 |
| 03 | " ,оз.Мыртсука | 84.07 | 0,I8 | I8,4 | <0,I | I2,6 | 90,4 | 255 | I654 |
| 04 | " ,оз.Кориярв | 84.06 | 0,I9 | 8,7 | <0,I | II,6 | 35,2 | 7I7 | I657 |
| 05 | Выруский р-н,оз.Кеэма | 84.07 | 0,I3 | 0,I | <0,I | I,7 | I3,8 | 40,9 | I650 |
| 06 | " ,оз.Леэдла | 84.07 | 0,2I | I4,I | <0,I | I2,I | 67,4 | 230 | I658 |
| 07 | " ,оз.Ухтъярв | 84.07 | 0,I0 | 3,4 | <0,I | 6,I | 40,8 | 733 | I659 |
| 08 | Тартуский р-н,оз. Кяэрику | 84.07 | 0,38 | 28,4 | <0,I | II,3 | II3 | 208 | I65I |
| 09 | " ,оз.Инни | 84.07 | 0,I2 | 20,2 | <0,I | 8,4 | II4,5 | II2 | I655 |
| I0 | " ,оз.Ныо | 84.07 | 0,2I | 3,8 | <0,I | 6,0 | 35,3 | 264 | I656 |
| II | " ,оз.Кодиярв | 84.07 | 0,I6 | II,2 | <0,I | 9,I | 63,7 | 334 | I660 |
| I2 | " ,оз.Мустъярв | 84.07 | 0,I6 | 9,9 | 0,06 | 3,2 | 39,6 | I53 | 2306 |
| I3 | Элваский р-н,оз.Вереви | 84.07 | 0,49 | 20,9 | <0,I | I4,6 | I44 | I92 | I648 |
| I4 | " ,оз.Арби | 84.07 | 3,I | 7,2 | <0,I | I4,2 | 90,0 | 482 | I649 |
| I5 | оз.Вырtсъярв,глубина кв.36 | 86.07 | 0,I9 | I2,7 | 0,47 | 7,3 | 7I,5 | 468 | 2307 |
| I6 | " " кв 24 | 86.08 | 0,I6 | 9,5 | 0,I2 | 9,3 | 84,0 | 434 | 23I4 |
| I7 | " " кв 3I | 86.08 | 0,I4 | 4,I | 0,I6 | II,2 | I07 | 4II | 234I |
| I8 | " ,устья:р.Рынгу | 86.07 | 0,06 | 0,I | 6,0 | II,4 | II6 | 223 | 2308 |
| I9 | " " р.В.-Эмайыги | 86.07 | 0,I3 | I5,3 | 0,I6 | I3,0 | I37 | 524 | 2309 |
| 20 | " " р.Ыхне | 86.07 | 0,09 | I,65 | 0,I8 | 4,3 | 40,4 | 3I3 | 23I0 |
| 2I | " " р.Тарвасту | 86.07 | 0,02 | 0,79 | <0,I | I,05 | I9,I | 49,7 | 23II |
| 22 | " " р.Тяннассильма | 86.07 | 0,I6 | 8,3 | 0,47 | 9,9 | I09 | 223 | 23I3 |

Таблица 2

Тяжелые металлы в сером лишайнике – Hypogymnia physodes
(мг·кг$^{-1}$ сухого вещества)

| № п/п | Местонахождение | Дата год, м-ц | Субстрат | Ртуть | Свинец | Кадмий | Медь | Цинк | Марганец | № рег. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II |
| 0I | Раквереский р-н, Вохнья Кыверъярв | 82.09 | осина | 0,I8 | 27,0 | 0,85 | II,6 | 96,6 | 25,6 | 5II |
| 02 | " " | 82.09 | берёза | 0,I7 | 22,I | I,4 | 2,8 | 77,4 | 36,5 | 5I2 |
| 03 | " " | 82.09 | ель | 0,I8 | I5,7 | 0,45 | 24,0 | 80,6 | 42,7 | 5I4 |
| 04 | " " | 82.09 | сосна | 0,I9 | 28,6 | I,I8 | I0,0 | 43,2 | 3I,2 | 5I6 |
| 05 | " " | 82.09 | клен | 0,I5 | 9,5 | 0,07 | II,6 | 48,5 | 286 | 5I8 |
| 06 | " " | 82.09 | камень | 0,I4 | 66,4 | 0,38 | 6,2 | I54 | I4I5 | 5I3 |
| 07 | " оз. Вескиярв | 82.09 | берёза | 0,30 | I,7 | I,7 | 4,6 | 40,6 | 247 | 44I |
| 08 | " Вохнья Кыверъярв | 83.06 | клен | 0,I8 | I2,5 | 0,64 | 5,5 | 5I,7 | I7I | 782 |
| 09 | " " | 83.06 | осина | 0,2I | 20,2 | I,I | 5,3 | I23 | 34,8 | 786 |
| I0 | " " | 83.06 | сосна | 0,I7 | I7,3 | 0,95 | I,I | 43,9 | 27,9 | 787 |
| II | " " | 83.06 | яблоня | 0,I4 | I5,3 | 0,43 | 4,3 | 47,6 | 22,2 | 789 |
| I2 | " " | 83.06 | береза | 0,I4 | I5,8 | 0,98 | 4,3 | 82,6 | 32,3 | 79I |
| I3 | " " | 83.06 | ель | 0,I7 | I6,9 | I,28 | 3,3 | 62,3 | 35,0 | 792 |
| I4 | " оз. Вескиярв | 83.07 | ольха | – | 28,4 | I,2 | 4,I5 | II8 | 34,6 | 833 |
| I5 | " " | 83.07 | береза | 0,34 | 70,7 | 2,0 | 8,5 | II9 | 40,6 | 835 |

Продолжение табл. 2

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I6 | Раквереский р-н, Вохнья Кыверъярв | 84.09 | клен | 0,35 | 7,6 | 0,37 | 5,I | 62,4 | 30,8 | I539 |
| I7 | " " | 84.09 | ель | 0,34 | I6,2 | 0,24 | 6,2 | 79,3 | 45,0 | I54I |
| I8 | " " | 84.09 | берёза | 0,22 | I9,4 | 0,37 | 4,4 | I03 | 37,5 | I543 |
| I9 | " " | 84.09 | осина | 0,35 | I4,45 | 0,74 | 7,2 | II7 | 26,75 | I545 |
| 20 | " " | 84.09 | яблоня | 0,23 | I5,05 | 0,48 | 3,7 | 37,2 | 28,5 | I547 |
| 2I | " " | 84.09 | камень | 0,36 | 59,0 | I,2 | 23,5 | 243 | 67,0 | I549 |
| 22 | Харьюский р-н, р. Валгейые | 82.08 | ель | 0,20 | 42,3 | 0,20 | 3,9 | 78,7 | I28 | 433 |
| 23 | " " | 82.08 | сосна | 0,24 | I3,5 | 0,08 | 3,I | 76,2 | 38,0 | 434 |
| 24 | " р. Ягала | 83.06 | сосна | 0,4I | I0,2 | 0,75 | 2,4 | 78,5 | 40,0 | 753 |
| 25 | " " | 83.06 | ясень | 0,I6 | I2,2 | 0,85 | 5,9 | 88,8 | 35,9 | 754 |
| 26 | " " | 83.06 | берёза | 0,I8 | 24,7 | 0,43 | 3,2 | 75,7 | 40,6 | 755 |
| 27 | " р. Пирита | 83.06 | ольха | 0,I6 | I3,8 | 0,3I | 6,75 | 77,I | 52,4 | 756 |
| 28 | " Тартуск. ш., 6I км | 83.I0 | ель | 0,38 | 9,2 | <0,I | 4,2 | 79,8 | 9I,5 | 9I4 |
| 29 | Таллин, ул. Хийу | 8I.I0 | сосна | 0,49 | 20,3 | I,4 | 7,2 | 70,9 | 30,2 | 505 |
| 30 | " ул. Мяннику | 82.08 | берёза | 0,2I | 39,2 | 0,58 | 8,I | 35,5 | 36,8 | 48,6 |
| 3I | " ул. Эду | 82.09 | берёза | 0,22 | 40,I | 0,97 | I0,5 | I38,5 | 48,6 | 444 |
| 32 | " ул. Эду | 82.09 | рябина | 0,20 | 4,7 | 0,05 | 9,4 | I9,0 | I6I | 445 |
| 33 | " ул. Эду | 82.08 | сосна | 0,24 | 30,8 | I,5 | 7,I | I,4 | 20,3 | 443 |
| 34 | Хийумааский р-н, с. Луйдья | 8I.09 | сосна | 0,46 | 33,9 | I,4 | 4,3 | 60,5 | 34,6 | 504 |
| 35 | " с. Орьяку | 82.08 | вишня | 0,28 | 24,6 | 0,28 | 4,8 | 60,9 | I9,8 | 435 |
| 36 | " " | 82.08 | можжевельник | 0,24 | 24,6 | 0,47 | 2,7 | 44,2 | 25,I | 436 |

Продолжение табл. 2

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | II |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 37. | Хийумааский р-н, ш. Кяйна-Кярдла | 82.08 | сосна | 0,30 | 2I,2 | 0,60 | 2,9 | 63,5 | 45,0 | 437 |
| 38 | Там же о. Кыверлайд | 82.08 | можже-вельник | 0,28 | I5,5 | <0,I | 5,5 | 42,I | I6,7 | 438 |
| 39 | " с. Тахкуна | 8I.09 | сосна | 0,62 | I3,5 | 0,94 | 5,0 | 70,5 | 5I,5 | 503 |
| 40 | " с. Мягипяэ | 83.08 | сосна | 0,62 | 4I,7 | 0,49 | 7,I | 84,8 | 23,3 | 920 |
| 4I | " с. Кыпу | 83.08 | сосна | 0,50 | II,8 | 0,98 | 4,5 | 87,7 | 38,3 | 922 |
| 42 | " с. Ристна | 84.08 | сосна | 0,42 | I0,9 | 0,36 | 4,2 | 95,3 | 29,8 | I497 |
| 43 | " с. Калесте | 84.08 | сосна | 0,49 | I8,I | 0,43 | 3,9 | 75,I5 | 50,4 | I50I |
| 44 | " с. Калана | 84.08 | сосна | 0,87 | I8,6 | - | 7,45 | 56,5 | 2I,4 | I502 |
| 45 | " с. Мягипяэ | 84.08 | сосна | 0,36 | 9,4 | 0,62 | 3,8 | 97,7 | 90,7 | I505 |
| 46 | " с. Мягипяэ | 84.07 | камень | 0,26 | I38,4 | - | I7,8 | I43 | 3I,5 | I5II |
| 47 | " с. Кыпу | 84.08 | сосна | 0,34 | 9,6 | I,I | 3,9 | 85,7 | 36,3 | I5I2 |

Таблица 3

Тяжелые металлы в лосях – Alces alces (мг·кг$^{-1}$ сухого вещества)
(арифметическое среднее ± ст. откл, $\alpha = 0,10$)

| Пол | № | Ртуть | Свинец | Кадмий | Медь | Цинк | Марганец |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Печень | | | | |
| ж | 16 | 0,19 ±0,09 | 1,5 ±0,4 | 3,1 ±0,5 | 18,6 ±4,0 | 90,5 ±9,5 | 11,0 ±1,1 |
| м | 24 | 0,15 ±0,04 | 1,6 ±0,4 | 2,6 ±0,8 | 15,8 ±4,3 | 107,1 ±6,9 | 11,1 ±1,0 |
| Общее | 40 | 0,18 ±0,04 | 1,6 ±0,4 | 3,0 ±0,0 | 16,8 ±2,4 | 100,5 ±9,5 | 11,0 ±0,7 |
| | | | Почки | | | | |
| ж | 9 | 0,36 ±0,10 | 5,3 ±4,3 | 42,8 ±19,6 | 14,8 ±1,1 | 110,9 ±13,7 | 12,4 ±2,2 |
| м | 16 | 0,43 ±0,40 | 4,2 ±4,2 | 29,8 ±9,1 | 14,0 ±0,8 | 98,1 ±4,9 | 12,4 ±1,2 |
| Общее | 25 | 0,40 ±0,05 | 4,7 ±2,4 | 34,3 ±8,4 | 14,3 ±0,6 | 102,7 ±6,8 | 12,4 ±1,0 |
| | | | Легкие | | | | |
| ж | 17 | 0,58 ±0,24 | 2,1 ±0,9 | 0,71 ±0,31 | 5,4 ±0,6 | 60,9 ±6,4 | 2,1 ±0,6 |
| м | 22 | 0,96 ±0,27 | 2,8 ±0,9 | 0,59 ±0,27 | 5,6 ±0,6 | 65,6 ±4,9 | 2,6 ±0,7 |
| Общее | 39 | 0,79 ±0,17 | 2,4 ±0,4 | 0,64 ±0,21 | 5,5 ±0,4 | 62,0 ±3,6 | 2,4 ±0,6 |

пребывания в данном регионе, возраста и пола. В табл. 3 приведены арифметические средние и стандартные отклонения концентраций тяжелых металлов в организмах лосей из разных районов Эстонии, растреленных в охотничий период в октябре и ноябре в 1980–1982 гг.

Резюме

Изучение содержания тяжелых металлов позволяет определить состояние и динамику загрязнения экосистем, а также распределения тяжелых металлов в отдельных частях экосистемы.

## Литература

1. Hödrejärv H., Ott R. Analysis of urban snow - an excellent method for atmospheric pollutants monitoring // Abstr. of Euroanalysis IV. - Helsinki ; Espoo, 1981. - P. 280.

2. Отт Р., Хёдреярв Х., Пец Л. Определение содержания ртути, свинца, меди и цинка в талой воде // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1980.-№ 479. - С. 61–65.

3. Хёдреярв Х., Отт Р. О содержании тяжелых металлов в реках северной Эстонии // Тр. Таллинск. политехн. ин-та. - 1986. - № 619. - С. 45–56.

4. Hödrejärv H., Ott R., Vaarmann A. The analysis of trace metals and sulfate in the surface layer of ombrotrophic bogs // Euroanalysis V. - Cracow, 1984. - P. 331.

5. Hödrejärv H., Ott R., Saare L. Distribution of trace metals in the top layer of raised bogs // Environmental Contamination, 2nd intern. conf. - Amsterdam, 1986. - P.

6. Ott R. Hödrejärv H., Ratas U. jt. Raskemetallidest samblikes // Eesti III Ökoloogiakonverentsi teesid. - Trt., 1984. - Lk. 39–48.

7. Hödrejärv H., Ott R. On the occurrence of heavy metals in elks (Alces alces) // Heavy metals in

the Environment, International conference. - Heidelberg, 1983. - P. 533-536.

8. М а р т и н Ю. Биогеохимическая индукция загрязнения среды при помощи споровых растений // Изв. АН ЭССР. - Биология. - 1985. - 34/I. - С. I-I5.

9. Folkeson, L. Interspecies calibration of heavy-metal concentration in nine mosses and lichens: applicability to deposition measurements // Water, Air and Soil Pollution. - 1979. - 11. - P. 253-260.

10. L o d e n i u s M. Regional distribution of mercury in Hypogymnia physodes in Finland // Ambio. - 1981. - 4. - P. 183-184.

H. Hõdrejärv, R. Ott

## Heavy Metals in the Environment of Estonia

Abstract

The natural cycle of heavy metals is disturbed by man. Heavy metals get into the biological chain of food and accumulate, as a result, in the higher organisms. It is not enough for the detection of the potential danger of heavy metals to check the sources of them (metallurgy, fuels, building materials, fertilizers, plastics etc.). Movement and distribution of heavy metals in the environment depend considerably on the character of the acceptors. Therefore several natural objects are used (snow, bottom sediments, lichens, peat, elks etc.) as ecoindicators of pollution. In this case some characteristic ecoindicators for the Estonian ecosystems have been analysed. Atomic absorption spectrometry has been used after mineralization with acids. The data for the concentrations of Hg, Pb, Cd, Cu, Zn and Mn are given for the bottom sediments of lakes, lichens Hypogymnia physodes and elks Alces alces ($mg \cdot kg^{-1}$ dry matter). Sediments have been mineralized with nitric acid (for Hg sulphuric was added), and only the fraction below 1 mm has been used. Unground lichens have been analysed after being washed twice with distilled water. From elk the liver, kidney and lung were analysed.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 543.25:543.3I + 546.8I5; 48; 56

В.Ю. Лепане, А.В. Ваарманн

# ПРИМЕНЕНИЕ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ ВОД

Одной из важных проблем народного хозяйства является сохранение ресурсов чистой природной воды. Особое внимание при этом уделяется химическому контролю воды, в том числе на содержание тяжелых металлов (Cu, Pb, Cd, Zn). Повышенное содержание последних указывает на загрязнение природы и позволяет найти источники загрязнения.

Для определения тяжелых металлов в воде часто применяются электрохимические методы анализа. Инверсионная вольтамперометрия имеет ряд преимуществ перед другими электрохимическими методами, отличается высокой чувствительностью, точностью, избирательностью, сравнительно простой аппаратурой. Метод позволяет определять более 40 микрокомпонентов (Cu, Cd, Pb, Zn, Bi, Sn, Tl, Sb, Jn и т.д.) в природных образцах [I].

Голимовски и Сикорска [2] определяли в поверхностных водах содержание Zn, Cd, Pb и Cu в пределах 0,I–20 мкг/л. Брихаие и др. [3, 4, 5] показали, что в морских водах можно определять Cd, Pb, Cu, Sb и Bi методом анодной инверсионной вольтамперометрии с применением стеклоуглеродного электрода. Стеклоуглеродный электрод, покрытый ртутной пленкой, отличается повышенной производительностью при малых концентрациях [6]. Некоторые авторы [2] определяют Pb и Cd, используя ртутный пленочный электрод, а Zn и Cu – ртутный капельный электрод.

В данной работе исследованы возможности применения инверсионной вольтамперометрии для определения Pb, Cu, Cd и Zn в природных водах.

Экспериментальная часть

Исследования проводились с помощью полярографа ПУ-I. Рабочим электродом служил стеклоуглеродный электрод, покрытый ртутной пленкой методом „in situ" и электродом сравнения хлорсеребряный электрод.

Все используемые реактивы были марки "ос.ч" и "х.ч". Стандартные растворы с концентрациями ниже $I \cdot 10^{-5}$ М приготовили непосредственно перед полярографированием. 20 мл исследуемой воды пипетировали в тефлоновый стаканчик, прибавили фоновый электролит и нитрат ртути (II) в количестве, образующем концентрацию раствора $3 \cdot 10^{-5}$ М. Раствор продували очищенным аргоном 30 минут для удаления растворенного кислорода, потом осаждали одновременно металлы и ртуть и через 20 секунд начинали анодное растворение.

Экспериментальные условия для анализа вод:

потенциал пика свинца - 0,48 В
потенциал пика меди - 0,30 В
потенциал пика кадмия - 0,72 В
потенциал пика цинка - I,I0 В
потенциал осаждения - I,35 В
амплитуда переменного поляризующего напряжения - 30 mB
скорость развертки - 5 mB/c
время осаждения - 90-3I0 с

Для установления оптимальной амплитуды напряжения фиксировали изменение высоты пика разных элементов Pb, Cd, Cu, Zn ) в зависимости от амплитулы переменного поляризующего напряжения, при условии постоянной концентрации элемента и при постоянном времени осаждения. Установили, что самые большие значения тока пика для всех элементов получили при амплитуде 30 mB. Высокие значения тока пика позволяют определять наименьшие содержания элементов. Если амплитуда меньше 30 mB, то например, ток пика свинца уменьшается в 3 раза.

Время осаждения выбрали в пределах 90-3I0 секунд, в течение которого высота пиков для Cu, Pb, Cd и Zn линеарно увеличилась при увеличении времени осаждения.

В работе использовались следующие фоны:

I) для определения Cu, Pb и Cd - 0,I М хлорида натрия;

2) для определения Cu, Pb, Cd и Zn – 0,05 М фталата калия или 0,1 М ацетата натрия и 0,1 М хлорида натрия. Лучшей смесью при определениях является раствор ацетата и хлорида натрия, из-за достаточной чувствительности и возможности определить одновременно из одного и того же раствора все желаемые элементы (Cu, Pb, Cd, Zn). Нижние пре-

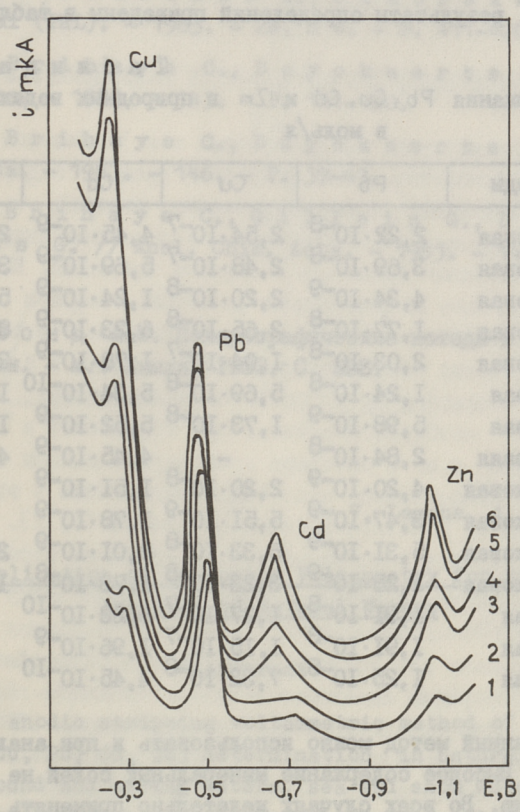



Рис. 1. Полярограмма грунтовой воды
фоновый электролит 0,1 М $CH_3COONa$ + 0,1 М NaCl

1, 2 – без добавок;

3, 4 – доб. $4,5 \cdot 10^{-9}$М Pb, $8,4 \cdot 10^{-9}$М Cd, $2,9 \cdot 10^{-8}$М Cu, $2,8 \cdot 10^{-8}$М Zn;

5, 6 – доб. $8,6 \cdot 10^{-9}$М Pb, $1,6 \cdot 10^{-8}$М Cd, $5,6 \cdot 10^{-8}$М Cu, $8,2 \cdot 10^{-8}$М Zn.

делы определяемых концентраций при использовании этого фона: Cd = $4{,}4 \cdot 10^{-10}$ М, Pb – $1{,}4 \cdot 10^{-9}$ М, Cu – $5{,}5 \cdot 10^{-9}$ М и Zn – $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ М. Соответствующая полярограмма приведена на рис. I. Применение фталата калия также возможно, хотя при этом растет необходимое время осаждения.

Содержания Pb, Cd, Cu и Zn определены в разных природных водах, результаты определений приведены в таблице I.

Таблица I

Содержания Pb, Cu, Cd и Zn в природных водах в моль/л

| № | Тип воды | Pb | Cu | Cd | Zn |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | Грунтовая | $2{,}22 \cdot 10^{-8}$ | $2{,}54 \cdot 10^{-7}$ | $4{,}45 \cdot 10^{-9}$ | $2{,}75 \cdot 10^{-7}$ |
| 2. | Грунтовая | $3{,}69 \cdot 10^{-8}$ | $2{,}48 \cdot 10^{-7}$ | $5{,}69 \cdot 10^{-9}$ | $3{,}07 \cdot 10^{-7}$ |
| 3. | Грунтовая | $4{,}34 \cdot 10^{-9}$ | $2{,}20 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}24 \cdot 10^{-9}$ | $5{,}56 \cdot 10^{-8}$ |
| 4. | Грунтовая | $1{,}77 \cdot 10^{-8}$ | $2{,}65 \cdot 10^{-8}$ | $6{,}23 \cdot 10^{-9}$ | $8{,}56 \cdot 10^{-8}$ |
| 5. | Грунтовая | $2{,}03 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}04 \cdot 10^{-7}$ | $1{,}78 \cdot 10^{-9}$ | $3{,}95 \cdot 10^{-7}$ |
| 6. | Снеговая | $1{,}24 \cdot 10^{-8}$ | $5{,}69 \cdot 10^{-8}$ | $5{,}34 \cdot 10^{-10}$ | $1{,}69 \cdot 10^{-7}$ |
| 7. | Снеговая | $5{,}98 \cdot 10^{-9}$ | $1{,}73 \cdot 10^{-8}$ | $5{,}52 \cdot 10^{-9}$ | $1{,}22 \cdot 10^{-7}$ |
| 8. | Снеговаяя | $2{,}84 \cdot 10^{-8}$ | – | $4{,}45 \cdot 10^{-9}$ | $4{,}84 \cdot 10^{-7}$ |
| 9. | Родниковая | $4{,}20 \cdot 10^{-9}$ | $2{,}20 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}51 \cdot 10^{-9}$ | – |
| I0. | Родниковая | $3{,}47 \cdot 10^{-9}$ | $5{,}51 \cdot 10^{-9}$ | $1{,}78 \cdot 10^{-9}$ | – |
| II. | Родниковая | $5{,}31 \cdot 10^{-9}$ | $6{,}33 \cdot 10^{-8}$ | $8{,}01 \cdot 10^{-9}$ | $2{,}27 \cdot 10^{-7}$ |
| I2. | Родниковая | $3{,}28 \cdot 10^{-9}$ | $3{,}23 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}73 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}65 \cdot 10^{-7}$ |
| I3. | Морская | $1{,}91 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}27 \cdot 10^{-7}$ | $6{,}23 \cdot 10^{-10}$ | – |
| I4. | Морская | $1{,}91 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}15 \cdot 10^{-7}$ | $1{,}96 \cdot 10^{-9}$ | – |
| I5. | Морская | $1{,}25 \cdot 10^{-8}$ | $7{,}32 \cdot 10^{-8}$ | $4{,}45 \cdot 10^{-10}$ | – |

Указанный метод можно использовать и при анализе морских вод. Высокое содержание минеральных солей не мешает определению. Во всех случаях желательно применять метод добавок.

Преимуществом данного метода является отсутствие необходимости дополнительного хода концентрирования Cu, Cd, Pb и Zn. Таким образом, достигается сокращение времени анализа и уменьшение опасности загрязнения анализируемой пробы в ходе концентрирования.

## Литература


I. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. – М.: Химия, 1982.

2. Golimowski J., Sikorska A. // Chem. anal (PRL). – 1983. – 28, N 4. – P. 411-420.

3. Brihaye C., Duyckaerts G. // Anal. Chim. Acta. – 1982. – 143. – P. 111-120.

4. Brihaye C., Duyckaerts G. // Anal. Chim. Acta. – 1983. – 146. – P. 37-43.

5. Brihaye C., Gillain G., Duyckaerts G. // Anal. Chim. Acta. – 1983. – 148. – P. 51-57.

6. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – С. 308.



V. Lepane, A. Vaarmann


## Application of Stripping Voltammetry for the Analyses of Natural Waters


### Abstract

An anodic stripping voltammetric method of heavy metals (Cu, Pb, Cd, Zn) determination in natural waters (underground and spring waters, sea and snow waters) has been described. Mercury film electrode on a glassy carbon support has been used. The concentrations of Cu, Pb, Cd and Zn were found to be within the ranges $5 \cdot 10^{-10} - 2 \cdot 10^{-7}$ mol·l$^{-1}$.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 574.64:551.464

Т.Б. Пальм

# ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ГИДРОБИОНАТАХ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

Тяжелые металлы (в дальнейшем т.м.) являются естественными компонентами всей природной среды и содержание их ввиду геохимических, биогеохимических условий, а в последние десятилетия все заметнее и вследствие антропогенных действий может меняться в широких пределах. Как правило, в результате антропогенных действий в первую очередь повышается подвижность т.м., что в конечном счете и приводит к увеличению концентрации этих элементов в биосфере, иногда до токсичных их уровней. Но ввиду многих, как аналитических, методологических и др. трудностей в изучении распределения т.м. в биосфере достоверных данных об этих параметрах относительно мало [1]. Исключением в этом плане не является и Северо-Восточная Балтика [1, 2]. Поэтому мы решили изучить содержание т.м. в одном из верхних звеньев экологической пирамиды, в важнейшей нашей промысловой рыбе - салаке.

Материалом для исследования служили 60 особей морской весенненерестующей салаки на У стадии зрелости гонад, отобранных из ставникового улова в бухте Пярну в 1985 году. Отобранные особи салаки анализировались биологически и по отолитам определяли их возраст. Личинки салаки вылавливали сеткой Гензена в районе вылова салаки. Содержание металлов (Fe, Zn, Cu, Pb, Cd) изучалось в мышцах и в гонадах салаки и в личинках салаки после их мокрого озоления, методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Обеспеченность концентрации металлов рассчитана по формуле

$$P = \frac{m}{n+1},$$

где $m$ - место концентрации в ранжированном ряду,
$n$ - количество проб.

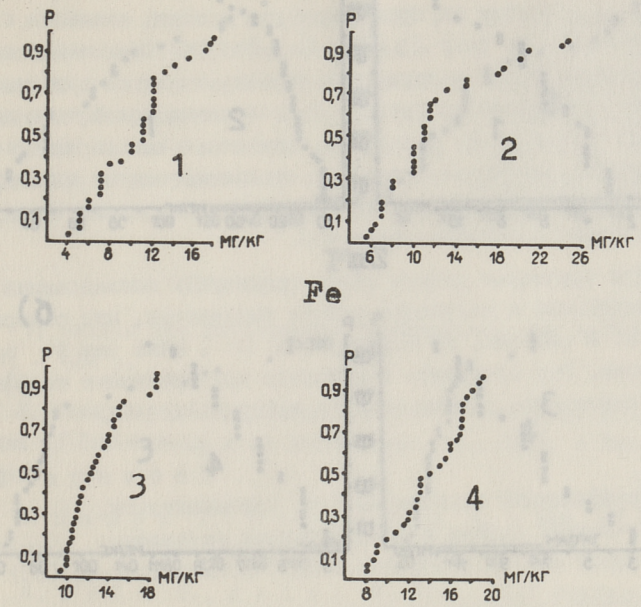
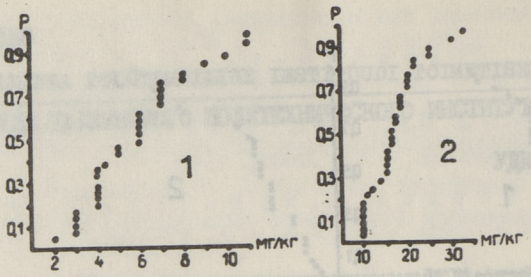
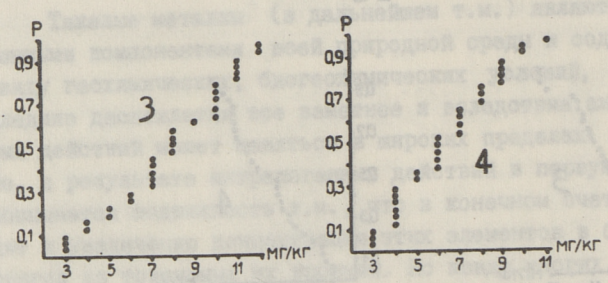


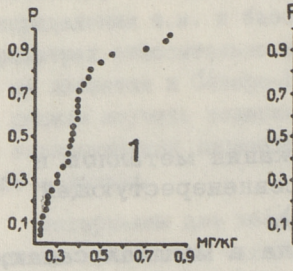

Рис. 1. Обеспеченность содержания металлов в мышцах и гонадах весенненерестующей салаки (а, б, в, г, д).
1 – содержание металла в мышцах салак,
2 – содержание металла в гонадах самок,
3 – содержание металла в мышцах самцов,
4 – содержание металла в гонадах самцов.


P
0,9
0,7
0,5
0,3
0,1
1
2
4
6
8
10
МГ/КГ
2
10
20
30

Zn

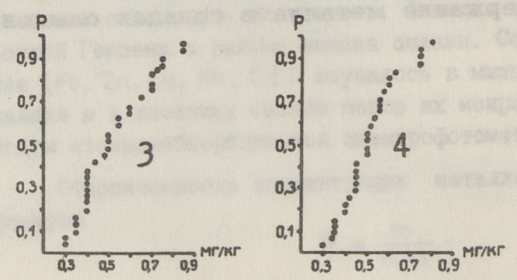
б)

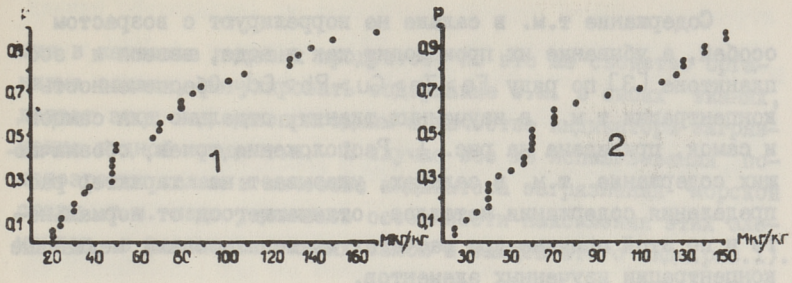

P
0,9
0,7
0,5
0,3
0,1
3
4
3
5
7
9
11
МГ/КГ


P
0,9
0,7
0,5
0,3
0,1
1
2
0,3
0,5
0,7
0,9
МГ/КГ

Cu

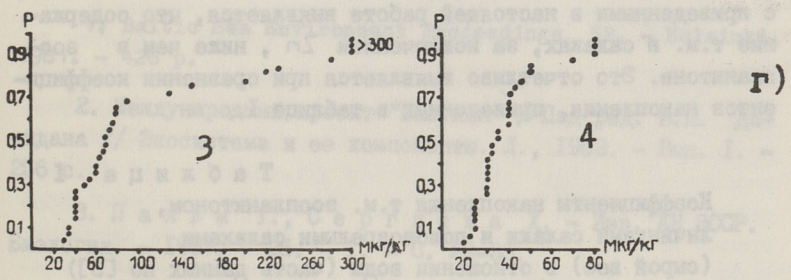
в)

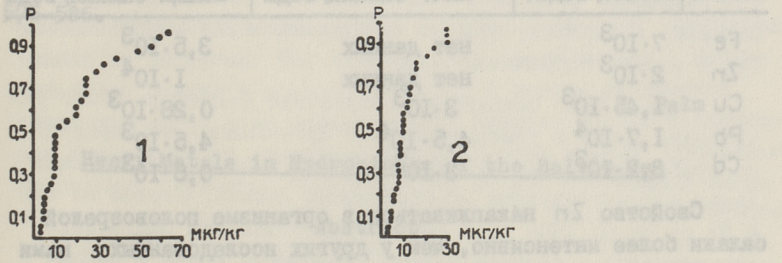

P
0,9
0,7
0,5
0,3
0,1
3
4
0,3
0,5
0,7
0,9
МГ/КГ


P
0,9
0,7
0,5
0,3
0,1
1
20 40 60 80 100 120 140 160
мкг/кг
2
30 50 70 90 110 130 150

Pb

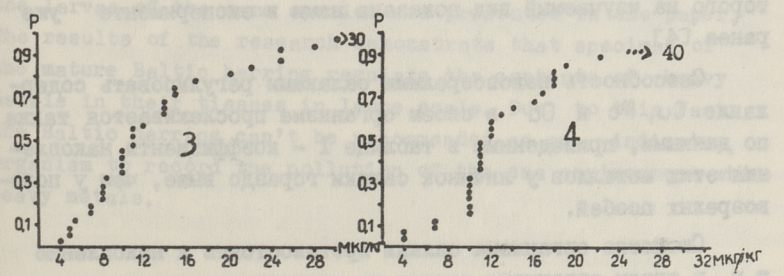
г)


P
>300
3
20 60 100 140 180 220 260 300
мкг/кг
4
20 40 60 80


P
1
10 30 50 70
мкг/кг
2
10 30

Cd

д)


P
>30
3
4 8 12 16 20 24 28
мкг/кг
> 40
4
4 8 12 16 20 24 28 32 мкг/кг

Содержание т.м. в салаке не коррелируют с возрастом особей, а убывание их происходит как в воде, взвеси и зоопланктоне [3] по ряду Fe > Zn > Cu > Pb > Cd. Обеспеченность концентрации т.м. в изученных тканях, отдельно для самцов и самок, приведена на рис. I. Расположение точек, обозначающих содержание т.м. в салаках, указывает на характер распределения содержания металлов, отличающегося от нормального и по этой причине при расчетах мы использовали медианные концентрации изученных элементов.

При сравнении данных наших предыдущих исследований [3] с приведенными в настоящей работе выявляется, что содержание т.м. в салаках, за исключением Zn , ниже чем в зоопланктоне. Это отчетливо выявляется при сравнении коэффициентов накопления, приведенных в таблице I.

Таблица I

Коэффициенты накопления т.м. зоопланктоном, личинками салаки и половозрелыми салаками (сырой вес) в отношении воды (часть данных по [3])

| Металл | Зоопл./вода | Лич. салаки/вода | Мышцы салаки/вода |
|---|---|---|---|
| Fe | $7 \cdot 10^3$ | нет данных | $3{,}5 \cdot 10^3$ |
| Zn | $2 \cdot 10^3$ | нет данных | $1 \cdot 10^4$ |
| Cu | $1{,}45 \cdot 10^3$ | $3 \cdot 10^3$ | $0{,}28 \cdot 10^3$ |
| Pb | $1{,}7 \cdot 10^4$ | $4{,}5 \cdot 10^4$ | $4{,}5 \cdot 10^3$ |
| Cd | $3{,}2 \cdot 10^3$ | $3 \cdot 10^3$ | $0{,}8 \cdot 10^3$ |

Свойство Zn накапливаться в организме половозрелой салаки более интенсивно, чем у других исследованных нами т.м., на наш взгляд еще раз указывает на потенциальную опасность Zn, высокая токсичность низких концентраций которого на изучаемый вид показана нами в эксперименте уже ранее [4].

Способность половозрелыми салаками регулировать содержание Cu, Pb и Cd в своем организме прослеживается также по данными, приведенным в таблице I - коэффициенты накопления этих металлов у личинок салаки гораздо выше, чем у половозрелых особей.

Свойство организма салаки противостоять к накоплению т.м. в своем организме делает их пригодными для использова-

ния в качестве пищевых продуктов. Но это же свойство организма салаки, регулировать содержание т.м. в своих тканях, делает этот вид малопригодным в качестве индикатора загрязнения водной среды т.м. В случае все же использования половозрелых салак в качестве индикатора загрязнения морской среды т.м. надо учитывать особенности накопления этих элементов в различных тканях самок и самцов этого вида(рис.I).

## Литература

1. Baltic Sea Environment Proceedings, 5B. - Helsinki, 1981. - 426 p.

2. Международный проект "Балтика" / Под ред. И.Н. Давидана // Экосистема и ее компоненты. Л., 1983. - Вып. I. - 256 с.

3. Пальм Т., Сергиева Х. - Изв. АН ЭССР. Биология. - 1987. - 26. - I. - С. 29-36.

4. Palm T., Kaivo T. Proc. XIII Conference of the Baltic Oceanographers. - Helsinki, 1982.- V 2. - P. 576-586.

T. Palm

Heavy Metals in Hydrobionts of the Baltic Sea

Abstract

The data concerning heavy metals contents in the muscles and gonades of the mature Baltic herring and in the larvae of the same species are presented in the paper. The results of the research demonstrate that specimen of the mature Baltic herring regulate the contents of heavy metals in their tissues in large scale. Due to this fact the Baltic herring can't be recommended as an indicator organism to record the pollution of the sea environment with heavy metals.

№ 658

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

УДК 378.033

Л.Л. Пааль

# ПРЕПОДАВАНИЕ ЭКОЛОГИИ И ОСНОВЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ

Специалисты, пришедшие в конкретную область народного хозяйства, должны не только владеть соответствующими знаниями по специальности, но и стать активными борцами за воплощение в жизнь экологической политики партии и государства. От того, насколько глубоко воспримут идеи программы природопользования, сознают необходимость активных действий по их воплощению в жищнь, зависит успешное решение проблемы охраны и рационального использования природных ресурсов. В связи с этим появилась необходимость воспитывать студентов, будущих специалистов в области экологии и охраны окружающей среды.

Минвуз СССР оперативно реализовал документы КПСС. Для введения курса в учебные планы и организации мероприятий по проблемам охраны окружающей среды Минвуз СССР дважды издал соответствующие инструктивные письма. Первое из них № 32 от 05.08.1980 г. - "О совершенствовании подготовки специалистов в области охраны окружающей среды в высших и средних учебных заведениях" дало соответствующие руководства чтения студентам курса "Основы охраны окружающей среды". Второе инструктивное письмо Минвуза СССР № 56 от 28.II.1986 г. - "Об организации воспитания студентов и учеников техникумов в области экологии в течение всего учебного процесса".

В связи с вышеназванными инструкциями-письмами Минвуза СССР в Таллинском политехническом институте приказом ректора от 29.01.1987 г. была создана специальная методическая комиссия (председатель Л.Л. Пааль). Вопросы преподавания для студентов курса основы охраны окружающей среды

дважды обсуждались на заседаниях ученого совета института (март 1981 г. и декабрь 1985 г.). На основании решений совета института, начиная с 1981/82 учебного года студентам всех специальностей читаются лекции по курсу "Основы охраны окружающей среды" в объеме 14 или 28 часов в зависимости от специальности. В качестве методического материала были составлены типовые и рабочие программы, а также программы непрерывного обучения предмета. Последние охватывают дисциплины, где по возможности можно охватить элементы охраны окружающей среды.

К сожалению, с методической точки зрения в ТПИ не издано ни одного учебного пособия, учебника или вспомогательного материала. Для этой цели используются всесоюзные издания и методические материалы других вузов. В связи с этим имеется потребность уже в ближайшее время издать оригинальный учебник или пособие на эстонском языке, где были бы изложены проблемы охраны окружающей среды в Эстонии.

До сих пор мы рассматривали только организационные вопросы преподавания экологии и охраны окружающей среды. Однако существует мнение, что для инженеров по автоматике, экономистам и некоторым другим специальностям не требуются знания по экологии. Нам кажется, что такое мнение неправильное и знания в области экологии и охраны окружающей среды требуются всем специалистам, имеющим высшее образование независимо от отношения специальности к этим проблемам. Воспитание студентов в направлении охраны окружающей среды положительно сказывается на формировании мировоззрительного и экологического создания, стимулирует общественно-политическую активность и решение сложных проблем охраны окружающей среды.

Далее остановимся на отдельных пунктах программы курса охраны окружающей среды. На данном этапе основные положения и объекты обучения следующие: охрана земель и недр, охрана вод, охрана лесов, естественной растительности и зеленых городских насаждений, государственные заповедники и заказники, охрана курортных местностей, охрана атмосферного воздуха, учет природных ресурсов и планирование их использования, научно-исследовательская работа по проблемам

охраны природы, контроль за охраной окружающей среды и ответственность в случаях неправомерного использования ее богатств и наконец меры по дальнейшему улучшению охраны окружающей среды и использование ее ресурсов. Они конечно не представляют весь курс, но по нашему мнению являются наиболее характерными в условиях Эстонии. Самые главные из них могут быть следующие:

I. Общие понятия, в том числе такие понятия, как "окружающая среда", "экология", "экологическое равновесие", "биосфера" и пр.

2. Методические проблемы экологии в политике КПСС. Специалисты должны не только понимать соответствующие понятия, но и стать активными борцами за воплощение в жизнь экологической политики партии и государства. Насколько глубоко они воспримут идеи программы природопользования, выдвинутые XXУП съездом КПСС и развиваемые в последующих документах партии и правительства, осознают необходимость активных действий по их воплощению в жизнь, зависит успешное решение данной программы. Прочность усвоения будущими специалистами умений и навыков организаторской, агитационно-пропагандистской, воспитательной работы в этой области, их экологическая культура в целом во многом будут способствовать успешному решению проблемы охраны и рационального использования природных ресурсов.

3. Использование природных ресурсов непосредственно связано с проблемами Советской Эстонии. Сюда относятся такие проблемы, как нерациональная добыча сланца и фосфорита, использование земель и лесов, государственные заповедники и т.д. В общем смысле мы еще далеко от рационального использования ресурсов, хотя оказалось, что богатства природы не тот источник, из которого можно черпать бесконечно.

4. Охрана и использование водных ресурсов. По мере роста городов и промышленных районов в индустриально развитых странах происходит все большее загрязнение водных объектов. Все города, населенные пункты, организации и предприятия, деятельность которых влияет на водный режим, обязаны выполнять гидромелиоративные, агротехнические и санитарные мероприятия, улучшающие качество воды водоемов. Они обязаны сооружать очистные сооружения и системы по-

вторного водопользования и обеспечивать их нормальную эксплуатацию. Особого внимания требуют подземные воды, являющиеся основными источниками водоснабжения.

5. Охрана атмосферного воздуха. Основными источниками загрязнения атмосферы являются промышленные предприятия, энергетические станции, железнодорожный и автомобильный транспорт, В результате загрязнения атмосферы изменяется микроклимат городов и промышленных районов Кохтла-Ярве, Таллина и т.д. Здесь и требуется провести анализ методов, которые используются для улучшения качества атмосферного воздуха.

6. Охрана окружающей среды и экономика. Экономические вопросы охраны окружающей среды следует учитывать уже при составлении планов развития народного хозяйства. Например, добыча фосфорита в Эстонии с точки зрения охраны природы далека еще от экономности. Не всегда возможно оценить ущерб окружающей среды в денежном отношении, так как процессы в природе иногда являются необратимыми.

По нашему мнению такой вариант курса охраны окружающей среды непосредственно не связан ни с одной специальностью вуза, но в то же время может быть полезен для повышения уровня знаний по охране окружающей природы. Такие проблемные лекции следует читать и всем преподавателям института.

L. Paal

Teaching Ecology and Essentials of Environmental Protection in Higher Educational Establishments

Abstract

An analysis of ecology and environmental protection essentials teaching, main instructions and different teaching forms are given. Proposals for improving the teaching are discussed.

## Содержание


I. Капс Т.К., Силлайыэ А.В., Варес Т.К. О проблемах свободного формальдегида..... 3

2. Мёльдер Х.А. Опыт исследования и внедрения малых аэротенков в сельских поселках ЭССР..... 7

3. Мунтер Р.Р., Лооритс Х.А. Использование озона для защиты окружающей среды..... 9

4. Прейс С.В., Сийрде Э.К. Озонирование сточных вод с одновременным УФ-облучением..... I6

5. Канн А.Г., Мандель М.О., Лиеберт Т.Л. Рациональное использование отходов пивоваренной промышленности..... 23

6. Таутс О.В., Тяхт Р.Ф., Тедерсоо Э.М. Рациональное использование отходов рыбной промышленности на кормовые цели..... 3I

7. Пийроя Э.К., Пийр Э.А. Утилизация полимерных выбросов..... 34

8. Фриеденталь М.К., Паппель К.Э., Кёстнер А.И. Комплексная переработка молочной сыворотки..... 38

9. Пальм Т.Б., Ягомяги А.Э., Холстинина Н., Кёстнер А.И. Производство кормового микробиологического белка и охрана окружающей среды..... 42

I0. Куусик Р.О., Триккель А.И., Вейдерма М.А. Исследование высокотемпературных процессов утилизации фосфогипса. . . . . 48

II. Метсик Р.Э., Меренди Ю.Я., Халлик А.А., Талиметс Э.Я. О химической защите дорог от снежного покрова.. 56

I2. Вийсимаа Л.П., Хёдреярв Х.Х. Микроэлементы в фосфоритах Эстонии..... 62

I3. Пец Л.И., Ваганов П.А. Микроэлементы шлака и летучей золы дымовых труб электростанций, работающих на сланце, и окружающая среда..... 68

I4. Хёдреярв Х.Х., Отт Р.Э. О тяжелых металлах в природных объектах Эстонии..... 73

15. Лепане В., Ваарманн А.Я. Применение инверсионной вольтамперометрии в анализе природных вод.. 83

16. Пальм Т. Тяжелые металлы в гидробионтах Балтийского моря..... 88

17. Пааль Л.Л. Преподавание экологии и основы охраны окружающей среды в высших учебных заведениях..... 94

Teaduslik Raamatukogu
ENSV TA
TALLINN
АН ЭССР
Научная библиотека

Цена 1 руб.

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU
1 0200 00082412 2