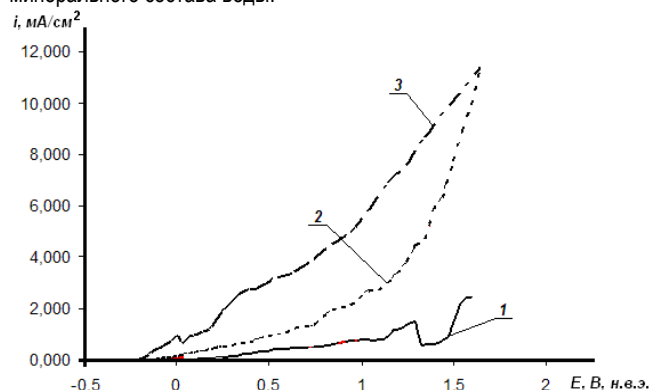


процессов пассивации алюминиевого анода при анодной поляризации и активации электрохимического процесса растворения алюминиевого анода оптимальное значение плотности тока 1–4 мА/см² при концентрации хлорид-ионов не менее 0,25 ммоль/дм³ от общего минерального состава воды.



1 – вода с добавлением 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,25 ммоль/дм³ анионов Cl⁻
Рис. 5. Поляризационные кривые алюминиевого электрода в природной воде с добавлением хлорид-ионов

Заключение. Таким образом, проведенные исследования по активации процесса растворения алюминиевого анода показали, что наиболее эффективно электролиз протекает при использовании катодного материала из нержавеющей стали и увеличении в воде концентрации хлорид-ионов до 0,25 ммоль/дм³ от общей минерализации воды. При этом значительно повышается выход по току процесса анодного растворения алюминия за счет его активного электрохимического и химического растворения, и усиливается электрогенерация коагулянта гидроксида алюминия.

Приоритет разработанной технологии электрокоагуляционной очистки природных вод с активацией анодного растворения алюминия защищен заявкой на изобретение [20].

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1969. – 512 с.
2. Левин, А.И. Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин. – М.: Металлургия, 1972. – 544 с.
3. Голубев, А.И. Анодное окисление алюминиевых сплавов / А.И. Голубев. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 86 с.
4. Палеолог, Е.Н. Электродные потенциалы алюминия с защитной пленкой разной толщины / Е.Н. Палеолог, Г.В. Акимов. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 160 с.

5. Акимов, Г.В. Электрохимическое поведение алюминия в растворах с различными анионами / Г.В. Акимов, Е.Н. Палеолог. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 220 с.
6. Эванс, Ю.П. Коррозия и окисление металлов / Ю.П. Эванс. – М.: Наука, 1962. – 368 с.
7. Кабанов, Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция / Б.Н. Кабанов. – М.: Наука, 1980. – 198 с.
8. Шрейдер, А.В. Коррозионная стойкость и применение алюминиевых сплавов на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах для изготовления конденсационно-холодильного и теплообменного оборудования / А.В. Шрейдер, Г.Л. Черепанова. – М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1978. – 144 с.
9. Колотыркин, Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов / Я.М. Колотыркин // Успехи химии. – 1962. – Т. 51, вып. 3. – С. 326–328.
10. Акользин, П.А. Предупреждение коррозии металла паровых котлов / П.А. Акользин. – М.: Энергия, 1975. – 296 с.
11. Акимов, Г.В. Влияние температуры на скорость коррозии алюминия и некоторых алюминиевых сплавов / Г.В. Акимов, В.В. Романов. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 258 с..
12. Хитров, Б.А. О влиянии температуры на коррозионную стойкость алюминия в кислых средах / Б.А. Хитров, В.И. Шаталова // ЖПХ. – Т. 34, вып. 5. – 1961. – С. 149–154.
13. Лукашев, Е.А. Электрохимическая коррозия / Е.А. Лукашев, Г.Н. Лукашева, И.П. Соколов. – М.: МГУС, 2002. – 68 с.
14. Герасимов, В.В. Коррозия алюминия и его сплавов / В.В. Герасимов. – М.: Металлургия, 1967. – 468 с.
15. Pourbaix, M. Atlas d'equilibres electrochimique / M. Pourbaix // Plenum Press. – Paris, 1963.
16. Томашов, Н.Д. Пассивность и защита металлов от коррозии / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Наука, 1965. – 188 с.
17. Ярославский, З.Я. Исследования работы электролитических коагуляторов небольшой производительности: в тр. ВНИИГ / З.Я. Ярославский. – М.: Колос, 1965. – Т. 45. – С.108–115.
18. Акимов, Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов / Г.В. Акимов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 224 с.
19. Яловая, Н.П. Исследование электрохимического удаления загрязнений из поверхностных вод / Н.П. Яловая, П.П. Строкач // Вестник БрГТУ. – 2004. – № 2(26): Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика, экология. – С. 57–60.
20. Способ депассивации алюминиевых электродов при электрохимической очистке природной воды: заявка № а20080214 от 20.02.2009. Респ. Беларусь, СО2F1/463, СО2F9/06 / Н.П. Яловая, П.П. Строкач; заявитель Брестск. гос. технич. ун-т; заявл. 27.02.08.

Материал поступил в редакцию 11.03.09

YALOVAJA N.P. Activation of electrochemical process of dissolution of the aluminium anode

The characteristic of anode passivity of metals, the analysis and critical consideration of the nature of passivation of the aluminium anode is resulted. Researches have shown that is the most effective electrolysis proceeds at use of a cathodic material from stainless steel and increase in water of concentration of chlorides-ions to 0,25 mmol/dm³ from the general mineralization of water. Thus the exit on a current protses-sa anode dissolution of aluminium at the expense of its active electrochemical and himiche-skogo dissolution considerably raises, and electrogeneration coagulant hydroxide aluminium amplifies.

УДК 543.3:628.16

Головач А.П.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНЫХ ВОД НА КОАГУЛЯЦИОННУЮ ПРЕДОЧИСТКУ В ПРОЦЕССЕ МЕМБРАННОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

Введение. Начало применения мембранных методов водоподготовки (микро- и ультрафильтрация) связано с источниками воды достаточно высокого качества, имевшими малую мутность и требовавшими минимальной очистки. Для устранения мутности было доста-

точно только мембранной фильтрации, не было необходимости в применении дополнительных методов обработки воды. Успешное применение мембранной фильтрации позволило распространить данную технологию на воду, требующую более глубокой очистки, и в

Головач Анна Петровна, доцент кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета. Беларусь, БрГТУ, г. Брест, 224017, ул. Московская, 267.

настоящее время коагуляция является обычным этапом обработки воды перед мембранной фильтрацией. Однако из-за того, что взаимодействия между коагулянтном, различными компонентами природной воды и материалом мембран является комплексным, критерии выбора оптимальных условий для коагуляционной предобработки природных вод до конца не изучены.

В данной статье рассматриваются свойства растворенных органических веществ природных вод, оказывающие наибольшее влияние на процессы мембранной фильтрации.

Влияние растворенных органических веществ на эффективность мембранной фильтрации. Между способностью коагуляции к удалению растворенных органических веществ (РОВ) и улучшением характеристик мембран была обнаружена прямо пропорциональная линейная зависимость [1]. Коагулянт (сульфат алюминия, сульфат трехвалентного железа или оксихлорид алюминия), обладающий наибольшей эффективностью в отношении удаления РОВ из воды определенного источника, является наиболее эффективным и в отношении улучшения характеристик мембран. Важным фактором, определяющим характер влияния коагуляции на характеристики мембран (улучшение или ухудшение), является доза коагулянта. При низких дозах степень загрязнения мембраны, как правило, увеличивается по сравнению с экспериментами без коагуляции, однако при дозах, обеспечивающих интенсивную коагуляцию, практически во всех случаях наблюдается улучшение характеристик мембран.

Условия использования мембраны, материал, используемый для ее изготовления, и условия коагуляции также являются факторами, от которых может зависеть характер влияния коагуляции на характеристики мембран. Так, например, в опытных исследованиях [2] предварительная обработка воды коагулянтном приводила к ухудшению характеристик мембран, работавших в напорном режиме, тогда как при фильтровании через погруженные мембраны происходило улучшение их характеристик. В том случае, когда осуществлялась тупиковая фильтрация при постоянном давлении с убывающей пропускной способностью, скорость загрязнения мембран уменьшалась при дозах коагулянта, обеспечивающих лишь нейтрализацию заряда содержащихся в воде частиц, и возрастала при больших дозах, при которых происходит формирование хлопьев коагулянта (по сравнению с неочищенной исходной водой). Наблюдаемые различия авторы объясняют изменением сопротивления осадка на мембране. Однако при тупиковой фильтрации с постоянной пропускной способностью и возрастающим давлением интенсивность загрязнения мембраны при дозировании в воду коагулянта уменьшается как при нейтрализации заряда содержащихся в воде частиц, так и в условиях формирования хлопьев коагулянта. Снижение интенсивности загрязнения при этих условиях авторы связывают с удалением растворенного органического углерода. В ходе «перекрестной» фильтрации, когда очищаемая вода разделяется на фильтрат и концентрат, коагуляция снижает степень загрязнения в равной степени вне зависимости от механизма этого процесса. Уменьшение степени загрязнения в таком режиме фильтрации авторы объясняют удалением в результате коагуляции взвешенных частиц размерами 0,1 - 1,0 мкм.

Исследования, проводившиеся с целью оценки влияния коагуляционной предобработки воды на мембранную фильтрацию, дают противоречивые результаты в отношении степени загрязнения мембран и уменьшения пропускной способности. Подобные противоречия частично можно объяснить тем, что как коагуляция, так и мембранная фильтрация осуществляются в широком диапазоне режимов эксплуатации. Другим фактором, усложняющим установление взаимосвязи между коагуляцией и характеристиками мембран, является то обстоятельство, что коагуляция оказывает влияние как на взвешенные частицы, так и на растворенные органические вещества, причем примеси обоих типов способны воздействовать на характеристики мембран. Коагуляция вызывает агрегацию взвешенных частиц в более крупные образования и при отстаивании происходит их вывод из раствора, вследствие чего изменяется степень загрязнения мембраны, вызванная образованием на ней осад-

ка. В результате коагуляции из раствора выводится также и растворенное органическое вещество, из-за чего изменяется степень загрязнения мембраны, вызванная адсорбцией в порах мембраны [3].

Поверхность мембраны после фильтрования воды, подвергнутой коагуляции, покрывается слоем отложений из агломерированных гранул. Доминирующая часть осадка в этом случае образована зернистыми сферическими структурами (гранулами) примерно одинакового диаметра (около 0,12 мкм). Этот материал преимущественно скапливается не в виде отдельных образований, а в форме агрегатов. Обработанная коагулянтном вода, не прошедшая предварительного фильтрования, образует отложения, полностью покрывающие поверхность мембраны. Этот сплошной слой осадка содержит коагулированные взвешенные вещества, которые, по-видимому, адсорбируют РОВ при прохождении воды через осадок на мембране.

Таким образом, характеристики мембран могут быть улучшены в результате оптимизации коагуляции в отношении удаления растворенных органических веществ. При этом количество РОВ в исходной воде не может служить индикатором степени загрязнения мембраны: более низкие концентрации не обязательно соответствуют меньшему загрязнению. Однако способность к удалению растворенных органических веществ из воды путем коагуляции может служить эффективным индикатором положительного влияния коагуляции на характеристики мембран. Установлено, что мембраны загрязняет, в основном, лишь некоторая часть растворенных органических веществ, образованная коллоидными частицами с размерами приблизительно от 3 до 20 нм. Причем эти частицы могут составлять всего лишь 10-15 % от общего содержания РОВ, и доля этой части меняется от одного источника воды к другому.

Изучение состава РОВ поверхностных источников Беларуси [4] позволяет предположить, что данным характеристикам соответствуют высокомолекулярные фракции веществ гумусовой природы – фульвовых и, особенно, гуминовых кислот (ФК и ГК). В поверхностных водах гумусовые вещества (ГВ) составляют 60–90 % от общего количества растворенных органических веществ и, находясь в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии, формируют, в основном, естественный фон примесей. Значительная часть гуминовых кислот, высокомолекулярных фракций фульвокислот и их соединений в природных водах существует в виде частиц коллоидной дисперсности.

Состав и свойства растворенных органических веществ природных вод. При добавлении к очищаемой воде раствора сульфата алюминия или хлорного железа в течение первых 30...180 с происходит гидролиз введенных солей и формирование коллоидных гидроксидов алюминия и железа, имеющих огромные активные поверхности. Гумусовые примеси, содержащиеся в воде, адсорбируются на поверхности цепочек гидроксидов. При этом различают два процесса: собственно адсорбцию и фиксацию (закрепление) адсорбированных коллоидов на поверхности. В основе процесса адсорбции лежат силы межмолекулярного взаимодействия. Величина адсорбции коллоидных частиц пропорциональна их дисперсности: она тем больше, чем выше дисперсность и чем меньше устойчивость частиц. Большое значение в процессе фиксации адсорбированных примесей принадлежит их коагуляции, вызываемой разноименностью зарядов, адсорбированных частиц и поверхности адсорбента. Знак и величина заряда у адсорбирующихся коллоидных частиц влияют на их адсорбируемость. Таким образом, процесс адсорбции гумусовых веществ обусловлен строением их молекул, в частности размером, зарядом и конформационными превращениями.

Решить вопрос о строении гумусовых веществ не удалось до сих пор. Это оказалось более трудной задачей, чем расшифровать структуру белков, нуклеиновых кислот и других сложных биомолекул в силу переменного состава гумусовых веществ и их полидисперсности. Классический рентгеноструктурный анализ, применяемый при изучении структуры кристаллических объектов, оказался непригоден в случае ГВ по причине их аморфного строения. Второй причиной является, вероятно, то, что структура живых биополимеров формируется в соответствии с генетическим кодом строго определенным

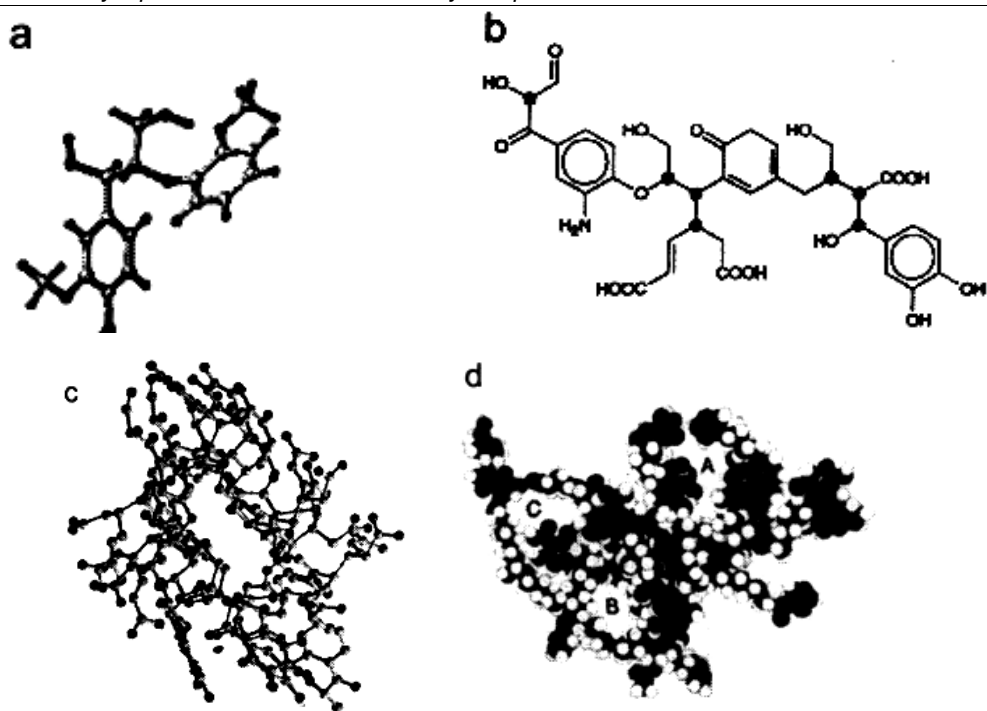


Рис. 1. Структуры гуминовых кислот почвы: а – «стандартный блок»; б – «блоки лигнина»; с – полая эллиптическая спираль; д – трехмерная молекула

образом, а процесс гумификации в отличие от биосинтеза осуществляется статистическим и хаотическим образом. Поэтому при оценке строения ГВ наиболее подходят статистические формулы и схемы.

ГК и ФК, выделенные из различных природных источников, обычно рассматривают как высокомолекулярные системы типа полиэлектролитов. Кинетическими единицами таких систем являются рыхлые, физически и химически неоднородные ассоциаты–глобулы, состоящие из матрицы и периферийной части, включающей различные функциональные группы. В зависимости от степени диссоциации последних и соотношения сил внутри- и межмолекулярных взаимодействий макромолекулы ГК и ФК могут принимать различные конформационные состояния от жесткого клубка до гибкой линейной цепи.

В [5] предложено строение гуминовых кислот почв из, так называемых, «стандартных блоков» (рис. 1, а), состоящих из замещенных бензольных колец, связанных длинными алифатическими цепочками в молекулы с массой 5000–40000 а.е.м. Стандартный блок массой 1000 а.е.м. получен преобразованием «блока» лигнина (рис. 1, б). При соединении «стандартных блоков» получается полая эллиптическая спираль ГК (рис. 1, с). Анализ дифрактограмм позволил считать, что простейшая ячейка ГК должна иметь диаметр не более 15 \AA , что отвечает сочетанию не более трех бензольных колец и линейной цепочки -С-С-. Трехмерная структура молекулы (рис. 1, д) имеет пустоты, достаточно большие, чтобы разместить пептиды, молекулы воды и другие растворенные вещества, а также большое количество гидрофильных функциональных групп на внешней стороне вторичной структуры.

Гумусовые кислоты являются полиэлектролитами со слабодиссоциирующими в кислых и нейтральных средах ионогенными группами. Полная обменная емкость по карбоксильным и фенольным группам в среднем оценивается величинами от 3 до 11 мг–экв/г. Это указывает на высокую плотность ионогенных групп в молекулах гумусовых соединений и необходимость их рассмотрения как полиэлектролитов [6]. Константы диссоциации растворенных в природных водах гумусовых соединений оценивают величинами pK_a для карбоксильных групп – от 1,5 до 6 и для фенольных групп от 8 до 12. Термин «карбоксильные группы» обычно употребляется в смысле обозначения тех ионогенных групп гумусовых соединений, которые при реальных рН природных вод (7–8) в значительной мере диссоциированы. В противоположность «фенольные группы» в таком ин-

тервале рН практически не диссоциированы. Размер и форма частиц фульвовых и гуминовых кислот зависят от степени диссоциации ионогенных групп, определяемой при отсутствии комплексообразования главным образом величиной рН.

Основное количество кислорода гуминовых и фульвовых кислот входит в состав карбоксильных, карбонильных, гидроксильных (фенольных, спиртовых) и метоксильных группировок [7]. Как правило, содержание кислорода (карбоксильных и гидроксильных групп) выше в ФК, благодаря чему они обладают более высокой реакционной способностью и подвижностью в водной среде. Фракции ФК растворяются не только в щелочах, но также в воде и в кислотах, в то время как для ГК, вследствие их более низкой основности, характерны меньшая растворимость в воде и нерастворимость в кислотах.

Комплексообразующие способности гумусовых веществ, определяющие в значительной степени процессы их взаимодействия с материалом мембран в мембранных методах водоподготовки, обусловлены следующими свойствами:

- 1) Полифункциональная природа. Каждая макромолекула содержит несколько типов лигандных групп (карбоксильные, фенольные, S– и N– содержащие группы), образующих с ионами металлов комплексы, характеризующиеся широким рядом устойчивости;
- 2) Полиэлектролитные свойства. Ионизация кислотных групп (–COOH, –OH) в щелочных средах приводит к конформационным изменениям полимерной цепи за счет возникающих при этом электростатических эффектов. При достаточно высокой степени ионизации протонированных групп молекулы ГВ превращаются в гибкий электролит, что облегчает формирование координационных узлов. Главным образом за счет депротонированных кислых карбоксильных групп молекулы ГВ приобретают большой отрицательный поверхностный потенциал;
- 3) Гидрофильные свойства. Содержание значительного количества сорбированной воды влияет на формирование меж- и внутримолекулярных связей в гумусовых кислотах, затрудняя доступ ионов металлов к лигандным группам;
- 4) Способность к коагуляции. При высоких ионных силах, низких рН, высоких концентрациях, а также при достаточно высоких степенях заполнения функциональных групп ионами металлов происходит коагуляция макромолекул ГВ. Конформационные превращения макромолекул, имеющие место при этом, также оказывают влияние на реакционную способность полилиганда.

Таблица 1. Содержание в речных водах высоко-, средне- и низкомолекулярных фракций растворенных органических веществ

Пункт отбора пробы	Вес фракции, а.е.м								
	вода, %			ГК, %			ФК, %		
	более 5000 ВМФ	1500- 5000 СМФ	менее 1500 НМФ	более 5000 ВМФ	1500- 5000 СМФ	менее 1500 НМФ	более 5000 ВМФ	1500- 5000 СМФ	менее 1500 НМФ
р. Припять, г. Пинск	5	20	75	18	22	60	3	17	80
р. Припять, д. Кожан–Городок	15	50	35	19	27	54	25	30	45
р. Припять, г. Туров	12	23	60	15	35	50	22	26	52
р. Припять, г. Петриков	6	15	79	20	30	50	3	12	85
р. Припять, г. Мозырь	14	36	50	20	35	45	15	35	50
р. Ясельда, г. Береза	20	32	48	40	25	35	20	25	55
р. Ясельда, г. Поречье	15	45	40	20	38	42	20	30	50
р. Ясельда (5 км выше устья реки)	6	19	75	10	30	60	4	16	80
р. Бобрик, с. Лунин	5	42	53	10	45	45	3	37	60

Рассмотрим свойства гумусовых кислот на примере образцов, выделенных из речных вод бассейна Припяти [8]. Основное количество гумуса поступает в реки Полесья вследствие дренирования обширных заболоченных массивов. Содержание гумусовых веществ в воде рек Припять, Ясельда и Бобрик колеблется в пределах 7–13 мг/л, преобладают фульвокислоты – до 97% от общего содержания ГВ.

Результаты потенциального титрования позволяют сделать вывод о том, что соединения гумусовых веществ обладают высокой обменной емкостью: для гуминовых кислот — 2,5–5,8 мг–экв/л, для фульвовых — 6,7–15 мг–экв/л, для гумусовых веществ в целом — 3–13 мг–экв/л. В соединениях с большой молекулярной массой значительную роль играют карбоксильные группы, а с меньшей — фенольные.

Исследование молекулярно–массового распределения ГВ, выделенных из речных вод, методом гель–хроматографии позволило рассчитать в процентах содержание высоко-, средне- и низкомолекулярных фракций (ВМФ, СМФ и НМФ) (табл. 1). В изучаемых образцах соединения гуминовых кислот с молекулярными массами более 5000 а.е.м. составляют приблизительно 18 %, с массами 1500–5000 а.е.м. — приблизительно 32 %, с массами менее 1500 — приблизительно 50 %, для ФК эти значения — 12 %, 26 % и 62 % соответственно.

Более подробно изучить комплексообразующие свойства гумусовых веществ позволило применение метода флуоресцентных зондов [8]. Флуоресцентным зондом называется любое флуоресцирующее вещество, если при добавлении к биологическим объектам его молекулы нековалентно связываются с ними, а из параметров флуоресценции можно извлечь определенную информацию о структуре или функции исследуемого вещества. Для изучения РОВ методом флуоресцентного зондирования использовался краситель родамин 6Ж. В водных растворах родамин образует тяжелые катионы. Наличие положительного заряда способствует взаимодействию молекул зонда с отрицательно заряженными молекулами ГВ. Внутримолекулярный перенос отрицательного заряда от гумусовых кислот к Р6Ж оказывает существенное влияние на характер электронных спектров и механизм тушения флуоресценции родамина 6Ж: вызывает батохромный сдвиг, что уменьшает квантовый выход флуоресценции красителя.

С помощью флуоресцентного зонда можно исследовать слабые, необразующие связей взаимодействия макромолекул ГВ с комплексообразователями, определяемые поверхностным потенциалом и конформацией макромолекулы. При взаимодействии флуоресцентного зонда с молекулами гумусовых кислот связанной оказывается только определенная часть зонда, так как макромолекулы гумусовых

кислот имеют предельную емкость для зонда. Происходящее при связывании зонда изменение параметров флуоресценции характеризуется константой связывания и количеством центров связывания.

Тушение флуоресценции зонда в растворе гумусовых веществ зависит от конформации их макромолекул. Макромолекулы ГК и ФК характеризуются конформационной изменчивостью и стремятся свернуться в плотные клубки при высоких концентрациях и низких рН или достаточно высокой ионной силе. В противоположных условиях они принимают развернутые конформации, превращаясь в гибкие линейные полиэлектролиты.

Результаты расчетов параметров связывания флуоресцентного зонда с молекулами фульвокислот при изменении рН приведены в табл. 2. При увеличении рН происходит параллельный рост константы связывания и концентрации центров связывания. Аналогичный процесс наблюдался при снижении ионной силы раствора.

Константа связывания, как известно, равна отношению констант ассоциации и диссоциации. Рост K_c означает, что время образования комплекса зонда с РОВ уменьшается, а время его распада растет. Концентрация центров связывания N носит смысл предельной емкости ГВ для зонда. Увеличение обоих параметров связывания (K_c и N) с ростом рН означает увеличение площади макромолекул ГВ, что приводит к росту вероятности связывания зонда и количества возможных мест присоединения. Это объясняется изменением формы макромолекул ГВ от рыхлой глобулы до близкой к линейной структуре.

Экспериментальные зависимости взаимодействия зонда с молекулами ФК и ГК имеют два линейных участка, что свидетельствует о присутствии на данных молекулах двух типов связывающих центров, назовем их А и В. Каждый из участков позволяет определить соответствующие эффективные величины констант устойчивости комплексов $K_{дА}$ и $K_{дВ}$, а также числа связывающих центров $n_{удА}$ и $n_{удВ}$ (табл. 3).

Рассчитанные значения свидетельствуют о том, что при возрастании молекулярных масс фракций ФК и ГК устойчивость образующихся координационных узлов как типа А, так и типа В понижается. Количество связывающих центров типа В во всех случаях больше таковых типа А. Общее содержание их растет с увеличением молекулярных масс во фракции и от фульвовых к гуминовым кислотам.

Анализ экспериментальных данных зависимости взаимодействия зонда с молекулами гумусовых веществ в присутствии конкурентных лигандов (ионов меди) позволяет установить природу координационных узлов типа А и В.

Экспериментальная зависимость величины флуоресценции зонда от концентрации ионов Cu^{2+} при постоянной концентрации гумусовых кислот характеризуется экстремумом, который может быть

Таблица 2. Влияние pH на константу (K_C) и концентрацию центров связывания (N) флуоресцентного зонда с ФК

Параметры связывания	pH					
	3,5	5	6,5	8,0	10	12
K_C, M^{-1}	$8,2 \cdot 10^4$	$1,26 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$	$1,61 \cdot 10^5$	$1,67 \cdot 10^5$
N, мкМ	2,8	3,5	5,7	6,0	7,0	7,4
$K_C \cdot N$	0,23	0,44	0,83	0,9	1,13	1,24

Таблица 3. Характеристика процессов комплексообразования фульвовых и гуминовых кислот с флуоресцентным зондом и ионами меди

Состав ГВ	Молекулярная масса, а.е.м.	K_A, M^{-1}	$n_{уд A}, \text{мкМ/мг}$	K_B, M^{-1}	$n_{уд B}, \text{мкМ/мг}$	$\beta_{1,1}, M^{-1}$
ФК	более 5000	$4,0 \cdot 10^4$	4,1	$4,5 \cdot 10^4$	4,8	$4,82 \cdot 10^6$
	1000–5000	$2,6 \cdot 10^5$	2,8	$8,0 \cdot 10^4$	3,7	$3,15 \cdot 10^6$
	менее 1000	$1,0 \cdot 10^6$	2,0	$1,5 \cdot 10^5$	2,2	$2,8 \cdot 10^6$
ГК	более 5000	$1,7 \cdot 10^5$	4,6	$1,1 \cdot 10^5$	5,0	$7,2 \cdot 10^6$
	1000–5000	$2,5 \cdot 10^5$	3,0	$1,8 \cdot 10^5$	4,2	$5,44 \cdot 10^6$
	менее 1000	$1,3 \cdot 10^6$	2,3	$1,1 \cdot 10^6$	3,1	$4,83 \cdot 10^6$

обусловлен образованием комплексов “металл–ГВ”. При заполнении ионами металла функциональных групп макромолекул гумусовых веществ эти молекулы подвергаются конформационным превращениям, что, в свою очередь, влияет на их взаимодействие с флуоресцентным зондом. В связи с этим следует полагать, что при малых степенях заполнения функциональных групп изменений в конформации макромолекул ГВ, претворяющих их взаимодействие с зондом, не происходит. При дальнейшем увеличении концентрации металл–ионов в системе степень заполнения полимерного лиганда металлом достигает критической величины, превышение которой приводит к конформационным превращениям с образованием более “скрученных” молекулярных клубков. При этом нарушается одно из условий образования интерполимерного комплекса, а именно, комплементарность поверхностей партнеров, что снижает вероятность образования интерполимерных комплексов “зонд–ГВ”. В данном случае понижается концентрация свободных молекул ГВ и увеличивается — свободных молекул зонда, что приводит к повышению квантового выхода флуоресценции зонда. Причину кажущейся противоречивости экспериментальных данных по зависимости влияния концентрации ГВ на квантовый выход флуоресценции зонда при определенном содержании в системе металл–ионов следует искать в особенностях комплексообразования ионов металлов с полимерными лигандами.

Образование макрокомплекса проходит через стадию формирования вдоль полимерной цепи координационных узлов, состав которых зависит от соотношения концентраций металлокомплексообразователя и лигандных групп. Поэтому, если концентрация ионов металла в реакционной системе варьируется в интервале, соизмеримом с содержанием рассматриваемых в качестве лигандов карбоксильных групп в используемых препаратах ГВ, то образующиеся при этом координационные узлы, вероятно, будут иметь состав 1:1. В таком случае в конформационных превращениях макролиганда доминирующую роль играет экранирование отрицательного заряда ионизированных карбоксильных групп. Если концентрация ионов металла в два и более раз ниже содержания лигандных групп в исследуемой системе, то образующиеся координационные узлы могут иметь состав 1:1 и 1:2. С увеличением концентрации ГВ доля комплексов “металл–ГВ” состава 1:2 возрастает, соответственно эффект комплексообразования между металл–ионами и ГВ усиливается при повышении концентрации последних. В этом случае изменение конформации макролиганда будет определяться в основном неравномерностью распределения металла в макромолекулярном клубке и неоднородностью координационных узлов в макрокомплексах, причем конформация полимерметаллокомплекса становится более деформированной по сравнению с макролигандом в свобод-

ной форме, а наблюдаемый эффект комплексообразования принимает более выраженный характер.

Для гумусовых веществ с помощью метода ионометрии были получены значения концентрационной константы устойчивости фульватных комплексов меди состава 1:1 — $\beta_{1,1}$ (см. табл. 3). Принимая во внимание более высокую устойчивость комплексов “металл–ГВ”, по сравнению с комплексами “зонд–ГВ”, можно предположить, что взаимодействие гумусовых веществ с металлами будет предпочтительнее происходить по типу связывающих центров А, как имеющих более высокие константы устойчивости, а взаимодействие с другими лигандами будет происходить по более многочисленным, но образующим менее устойчивые комплексы, координационным узлам типа В. Соответственно, координационные центры типа А представлены в основном функциональными группами, а для центров типа В наряду с последними существенную роль играют поверхностный потенциал и наличие гидрофобных поверхностей в молекулах гумусовых веществ, то есть их конформационные превращения.

Таким образом, можно предположить, что координационные узлы типа В играют наиболее значимую роль в коагуляционном обезвреивании природных поверхностных вод и процессах взаимодействия гумусовых кислот с материалом мембран. Наибольшее количество связывающих центров типа В приходится на высокомолекулярные фракции ГК и ФК (особенно ГК), то есть именно эта часть РОВ природных вод является ответственной за загрязнение мембран. Добавление коагулянта вызывает увеличение приведенной вязкости растворов гумусовых веществ в природных водах. Это явление связано с повышением электростатического отталкивания заряженных участков цепи молекул гумусовых кислот и, следовательно, возрастанием степени развернутости макромолекул, что увеличивает количество координационных узлов всех типов и реакционную способность макромолекул ГВ. Поэтому доза коагулянта, отвечающая неэффективной коагуляции, обуславливает более высокую степень загрязнения мембран: количество коагулянта недостаточно для адсорбции высокомолекулярных РОВ, и, в то же самое время, макромолекулы приобретают конформационные особенности, облегчающие их проникновение в поры мембран.

Заключение. Выбор оптимальных параметров процесса коагуляционной предобработки воды в методе мембранной фильтрации может быть основан на данных исследования молекулярно-массового распределения и флуоресцентного зондирования растворенных органических веществ поверхностных природных вод. Доза коагулянта должна определяться с учетом количества высокомолекулярных фракций гумусовых веществ, а также количества и устойчивости координационных узлов их макромолекул.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Howe, Kerry, J. Влияние коагуляционной очистки воды на процесс мембранной фильтрации / Kerry J. Howe, Mark M. Clark // Вода и экология: проблемы и решения. – 2007. – № 1. – С. 18–44.
2. Kelly, R.F. Impact of ultrafiltration membrane material and pre-coagulation strategy on an enhanced clarification process / R.F. Kelly, F. Colas, V. Bonnelye, S. Tarallo // Membrane Technology Conference, Atlanta, GA, AWWA. – 2003. – P. 101–110.
3. Karanfil, T. Selecting filter membranes for measuring DOC and UV₂₅₄ / T. Karanfil, I. Erdoganand, M.A. Schlautman. // Journal American Water Works Association. – 2003. – №95 (3) – P. 86–100.
4. Головач, А.П. Исследование комплексообразующей способности природных вод бассейна реки Припять методом флуоресцентных зондов / А.П. Головач // Природнае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця: матэрыялы міжнар. навук. канф., Брэст, 16-18 чэрв. 2004 г. – Ч. 2. – С. 488 – 493.
5. Geoffrey Davies. Ghabbour Humic Acids: Marvelous Products of Soil Chemistry / Geoffrey Davies, A. Elham // Journal of Chemical Education. – December 2001. – Vol.78, №12. – P. 1609–1614.
6. Крайко, В.М. Гумусовые вещества и комплексообразующая способность природных вод / В.М. Крайко, А.П. Головач // Природопользование. – 2002. – Вып. 2. – С. 37–40.
7. Wershaw, R.L. NMR evidence for the membrane model of humic substances/R.L. Wershaw// Abstr. Pap. – Dallas, 1987. – P. 372–378.
8. Golovach, A.P. Conformational transformation of humic substances in water / A.P. Golovach, I.I. Lishtvan, N.A. Nemkovich, A.N. Rubinov // Proceed. of SPIE. – 1994. – Vol. 2370. – P. 711–714.

Материал поступил в редакцию 13.03.09

GOLOVACH A.P. Influence of composition of the dissolved organic matters of natural waters on coagulation roughing during a membranous filtration

On the basis of the data of research of a molecular-mass distribution and fluorescent sounding of the dissolved organic matters of surface natural waters the conclusion about influence of high-polymeric fractions of humic substances on pollution of membranes in a straining action is made. The characteristic of properties of the humic acids caused by features of their structure and the multifunctional nature is given. The mechanism of formation of macrocomplexes of humic acids through a stage of formation along a polymeric circuit of coordination clusters, a role of coordination clusters in coagulation discoloration of natural surface waters is shown.

УДК 656.13.08

Врубель Ю.А., Капский Д.В., Кот Е.Н., Коржова А.В., Кузьменко В.Н.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ АВТОТРАНСПОРТА НА ИСКУССТВЕННЫХ НЕРОВНОСТЯХ

Расчеты потерь от выбросов вредных веществ в атмосферу производятся по стоимости ущерба для народного хозяйства от произведенного объема выбросов (M_0) и стоимости ущерба для здоровья людей от приведенного (к потребителю) объема выбросов (M_i) [1].

Сопоставляется величина потерь от выбросов в атмосферу (по отношению к принятому нормативу $V=60$ км/ч, $I_V=0$, $t=4$ года) в исследуемых (оцениваемых) и эталонных (составляемых) условиях. В качестве эталонных, в зависимости от поставленной задачи, принимаются условия, достижимые на том или ином уровне. Скажем, на уровне управления дорожным движением достижима, при организации координированного регулирования на магистральной улице, равномерная ($I_V=0$) скорость движения 60 км/ч, а вот изменение планировки или озеленения достижимо лишь на градостроительном уровне. Что касается, скажем, снижения среднего возраста транспортных средств, то это уже задача государственного уровня. В данной методике, как правило, выбор эталонных условий определяется уровнем управления дорожным движением, скажем, устанавливать ли искусственную неровность или организовать светофорное регулирование [2, 3].

В практических задачах перед проведением расчетов задаются исследуемыми и эталонными условиями. Рассчитываются нормативные потери отдельно для исследуемых (Π_{mu}) и отдельно для эталонных (Π_{ma}) условий. Разность между ними и будет искомым величиной потерь от выбросов (Π_m):

$$\Pi_m = \Pi_{mu} - \Pi_{ma}, \text{ долл./год.}$$

Годовые нормативные (по отношению к принятому нормативу: $V=60$ км/ч, $I_V=0$ и $t=4$ года) потери от выбросов определяются по формуле:

$$\Pi_{m(u,\varepsilon)} = \left[M_0 \cdot C_{m0} + \sum_{i=1}^n (N_i \cdot C_{mi}) \right] \cdot \Phi_\varepsilon \cdot S \cdot K_c, \text{ долл./год.}$$

где Π_{mu} - годовые нормативные потери в исследуемых условиях, долл./год;

Π_{ma} - годовые нормативные потери в эталонных условиях, долл./год;

Φ_ε - годовой фонд времени, час/год;

S - протяженность исследуемого участка, км;

K_c - социальный коэффициент экологических потерь $K_c=1,5$.

M_0 - удельный объем произведенных выбросов, кг/км·ч:

$$M_0 = Q \cdot m \cdot [K_{nh} (K_{mv} \cdot K_{FG} - 1) + H_t \cdot K_{mv} \cdot K_{FG}], \text{ кг/км·ч,}$$

m - базовое (минимальное) значение суммарных приведенных (по СО) выбросов легкового автомобиля кг/км. При отсутствии иных данных можно принимать: $m=0,02$ кг/км.

K_{mv} - коэффициент изменения выбросов от скорости – см. рис. 1;

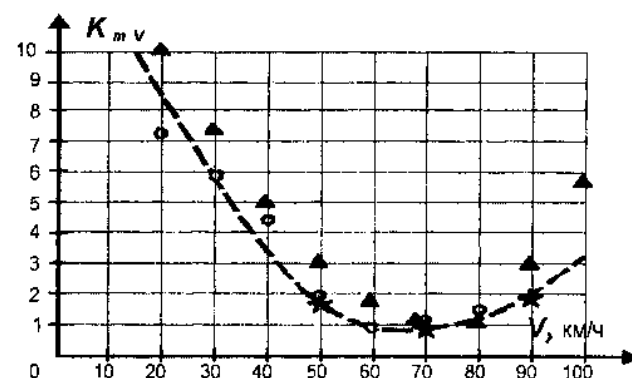


Рис. 1. Зависимость удельных приведенных (по СО) выбросов легковых автомобилей от средней скорости движения потока

Врубель Ю.А., к.т.н., доцент, Капский Д.В., к.т.н., доцент, Кот Е.Н., к.т.н., Коржова А.В., Кузьменко В.Н., Белорусский национальный технический университет.

Беларусь, БНТУ, г. Минск, 220030, пр. Независимости, 56.

Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика