

## ВЫДЕЛЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Вельможина К.А. – студент, Сапунова М.В. – студент, Горелова О.М. – к.т.н., доцент  
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г.Барнаул)

Растительное масло – ценный и важный пищевой продукт в рационе питания жителей России и других стран. Оно обладает особенными свойствами, так как содержит наибольшее суммарное число полиненасыщенных жирных кислот, которые организм человека самостоятельно не синтезирует. Растительное масло находит свое применение как сырье в пищевой и химической промышленности: его используют для изготовления биотоплива, моющих средств, лакокрасочных материалов и др.

Растительное масло производят из семян разных масленичных культур. В настоящее время к данной группе относят около 50 видов растений. Наиболее часто используются для производства растительного масла подсолнечник, лен, рапс, соя. Критерием для выбора сырья служит масличность семян - содержание в них жира.

Предприятие ООО «Юг Сибири» производит растительные масла в ассортименте и использует в качестве сырья преимущественно семена подсолнечника и рапса. В процессе производства образуются следующие основные виды отходов:

- лужга, при отделении ядра; данный вид отхода утилизируют, используя его в качестве топлива;
- шрот и жмых возникают при извлечении масла из семян путем экстрагирования, их используют в качестве добавок в корм с/х животных, поскольку они содержат большое количество белка и витаминов;
- гидрофузы являются отходами на стадии гидратации при обработке сырого растительного масла горячей водой и содержат в себе воски и жирные соединения фосфора;
- соапстоки-жиросодержащие отходы стадии щелочной рафинации; содержат жиры и нежирные компоненты. Применяются в качестве сырья для мыловаренной и парфюмерной промышленности, для получения биотоплива.
- отбельная глина является отходом стадии адсорбции, способна к самовозгоранию; может добавляться в сырьевую массу при производстве кирпича, цемента, керамзита;
- жирные кислоты – отход стадии дезодорации масла, реализуются для использования в мыловарении и производстве косметических средств.

В силу того, что на данном предприятии отсутствует цех по переработке соапстока, этот отход передается сторонней организации и его ценные компоненты не находят применения.

Целью нашей работы является создание технологии выделения жирных кислот из соапстока производства растительного масла.

Основным способом получения жирных кислот из соапстока является сернокислотное разложение. Этот метод заключается в разложении мыл и нейтральных жиров концентрированной серной кислотой, отделении кислых сульфатных вод и промывке полученных жирных кислот. Согласно этому методу, соапсток разбавляют водой, нагревают до температуры 85-90°C, обрабатывают избытком серной кислоты и подают полученную смесь в колонну-разделитель. Разложение проводят при водного слоя  $\text{PH}=2-2,5$ . При разделении получают: верхний слой - жирные кислоты, средний слой – неокисленные компоненты соапстока, нижний слой - кислые сточные воды. Основным недостатком метода является большой расход серной кислоты и значительное количество агрессивных стоков.

Еще одним способом переработки соапстока является его концентрирование при упаривании, поскольку данный отход может содержать воду в концентрации до 80 % масс. и более. Выпарка предполагает нагрев соапстока до 95°C и упаривание его под вакуумом в пленочном аппарате. Полученный мыльный раствор может быть использован для приготовления хозяйственного мыла. Недостатком метода является образование соапсточной пены, которая затрудняет процесс выпаривания. Преимущество данной технологии в том, что конденсаты паров практически не загрязнены и могут сбрасываться в канализацию.

Представляет интерес обработка соапстока углекислым газом. При данном методе утилизации загрязненность сточных вод значительно снижается так как исключается обработка электролитом. Соапсток обрабатывают при температуре 40°C в приемном баке, барботируя через него поток углекислого газа в течении 30 минут. Затем нагревают до 95°C, фильтруют и разделяют на сепараторе на 2 фазы: мыльный раствор и неомыленные вещества. Основным результатом этого метода – обезвоживание соапстока.

Экспериментальная часть нашей работы заключалась в кислотном разложении соапстока, но в отличии от распространенной технологии, применялась не серная кислота, а фосфорная, щавелевая, муравьиная кислоты.

Вышеуказанные кислоты смешивали с соапстоком, после чего расслаивали полученную смесь. При этом оценивали выход жирных кислот, количество кислых вод и недоокисленного жира. В работе также проводилось изучение влияния рН показателя водного слоя на выход кислот.

Переработка соапстока позволит снизить затраты предприятия на размещение отходов, получить дополнительные востребованные продукты, что будет соответствовать современным требованиям экологии и ресурсосбережения.

Список литературы:

1. Горелова О.М., Кравченко Н.И. Исследование возможности переработки жиросодержащих отходов производства растительных масел // Ползуновский вестник. 2015. № 4-1. С. 68-72.
2. Горелова О.М., Вельможина К.А. Исследования по переработке соапстока, образующегося в производстве растительных масел / Всероссийская научно- практическая конференция «Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства» (Нижекамск) - 2016

## НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ

Абызова Е.А. - магистрант, Сеселкин И.В. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Солнечные или фотоэлектрические панели играют большую роль в стимулировании выработки солнечной энергии во всем мире. На конец 2015 года совокупная мощность фотоэлектрических солнечных панелей в мире составила 227 ГВт. В 2015 году кремниевые солнечные панели занимали 93 % мирового рынка. Однако исследователи сталкиваются с ограничениями для расширения масштабов применения технологий, преобразующих солнечный свет в электрическую энергию. Серьезная задача состоит в разработке высокоэффективных солнечных батарей при низких затратах. Традиционные кремниевые панели являются относительно дешевыми в изготовлении, но они не очень эффективны при преобразовании солнечного света в электричество; КПД таких панелей в среднем составляет 15% – 20%.

Для устранения недостатков при эксплуатации панелей, увеличения к.п.д., срока службы, ученые со всего мира ведут исследования по разработке новых материалов для солнечных панелей.

Команда исследователей из Массачусетского технологического института (MIT) и Масдарского института науки и техники разработала двухступенчатую солнечную панель для улавливания более широкого спектра солнечной энергии [1]. Теоретическая эффективность новой технологии составляет 40% и выше, практический КПД равен 35%. Нижняя ступень панели состоит из элементов кремния и германия (SiGe) и поглощает фотоны с более низкой энергией световых волн (ИК спектр); верхняя ступень выполнена из полупроводникового сплава (фосфид арсенида галлия) и поглощает фотоны с высокой энергией (видимый свет). Поскольку кристаллическая решетка GaAsP значительно

отличается от кристаллической решетки кремния и при выращивании верхнего слоя GaAsP на нижнем, кристаллы кремния могут деградировать, ступени изготавливают отдельно, и затем их соединяют друг с другом. Ввиду того, что tandemные клетки соединены друг с другом, а не созданы в виде монолитного фотоэлемента, то слой SiGe может быть удален и использован повторно несколько раз, что значительно снижает затраты на производство.

Как известно, для того, чтобы контролировать электрические свойства полупроводника к нему добавляют легирующие примеси. Для улучшения проводимости p-типа в качестве легирующего элемента в кристаллическом кремнии обычно используется бор из-за его высокого коэффициента сегрегации, что вызывает малые изменения удельного сопротивления в слитке кремния после застывания. Однако американскими учеными из Фултонской школы инженерии, Аризонского государственного университета, были разработаны новые методы преодоления удельного сопротивления проводника, путем добавления комплекса FeGa в качестве легирующей добавки [2]. Было изучено поведение данного комплекса в направлении затвердевания монокристаллического кремния. Галегированные кремниевые пластины демонстрируют высокую производительность и используются в качестве исходного материала для производства фотогальванических пластин.

Ученые департамента электротехники и вычислительной техники из Абу-Даби, ОАЭ вырастили атомный слой (наноостровки) ZnO, толщиной 2 нм, путем осаждения ZnO на поверхности кремниевых солнечных батарей [3]. По сравнению с эталонной кремниевой панелью эффективность новых солнечных батарей повысилась на 12,05%. Расширился спектр поглощения фотонов на 5,25%. Панель с покрытием ZnO сводит к минимуму отражение солнечных лучей между длинами волн в интервале 340-520 нм.

Исследователи из Австралийского национального университета в Канберре создали сверхлегкий, ультратонкий солнечный элемент (толщина 0,5 нм) с использованием клейкой ленты – одноатомный слой черного фосфора (аллотроп 2D модификации) – фосфорин (phosphorene) [4]. Фосфорин является естественным полупроводником, полученным путем наложения и последующего удаления липкой ленты верхних слоев черного фосфора. Монослой фосфорина имеет ширину запрещенной зоны 1,75 эВ и может улавливать красный свет с длиной волны 700 нм. Фосфорин имеет уникальный эффект уменьшения оптической щели и увеличения длины волны излучаемого света путем наложения нескольких слоев друг на друга. Пятислойный фосфорин имеет оптическую щель до 0,8 эВ и улавливает фотоны, с длиной волны 1550 нм. От количества слоев фосфорина зависит оптическая ширина его запрещенной зоны. Таким образом, получена многопереходная клетка, охватывающая более широкий спектр света без использования дорогостоящих и редких материалов. Трехслойный солнечный элемент имеет КПД 18%.

В американской национальной лаборатории возобновляемых источников энергии (NREL) построена солнечная батарея из следующих элементов: стекло с просветляющим покрытием, слой прозрачного проводника, наноструктурированные слои оксида цинка и квантовых точек селенида свинца, этандитиол и гидразин; в качестве верхнего электрода используется тонкий слой золота [5]. Суммарный КПД такой ячейки составляет около 4,5%. Однако, внешняя квантовая эффективность (отношение количества генерируемых пар электронов-дырок к количеству падающих на образец фотонов) составила 114%, внутренняя (отношение количества генерируемых электронов к количеству поглощенных фотонов) – 130%, что намного превышает показатели тех же параметров, при использовании традиционной фотоэлектрической панели.

В Массачусетском технологическом институте создали экспериментальные батареи на основе комплекса биологических молекул, способных «собирать» свет [5]. В основе изобретения лежит фотосистема PS-1, заимствованная у цианобактерии *Thermo Synechococcus Elongatus*. КПД систем пока составляет всего около 0,1%. Для повышения эффективности поглощения солнечных лучей команда Массачусетского технологического

института разработала набор поверхностно-активных пептидов, обволакивающих систему. Таким образом, была решена проблема защиты фотосистем от разрушения ультрафиолетом.

Совместными усилиями японских и австрийских ученых создана тонкая органическая, гибкая солнечная батарея, толщиной в 1,9 мкм [5]. Для изготовления батареи были применены традиционные материалы, однако подложка была изготовлена из полиэтилентерефталата толщиной 1,4 мкм. При КПД 4,2%, удельная мощность новой солнечной батареи составила 10 Ватт на грамм, что в целом в 1000 раз превосходит соответствующий показатель батарей на основе монокристаллического кремния.

Группа российских ученых НИТУ «МИСиС» представила технологию создания тонкопленочного фотоэлемента на основе гибридного металлоорганического соединения – перовскита [5]. Планируемый показатель КПД составляет более 20%. Особенность перовскитной технологии в том, что активные слои солнечных элементов на его основе можно наносить на тонкие и гибкие подложки, что позволяет размещать солнечные батареи на поверхностях любой кривизны. Перовскит – жидкий раствор, полученный из солей металлов и промышленных химических органических соединений. Перовскит часто комбинируют с различными материалами (кремний), делая панель ступенчатой, где верхний слой перовскита улавливает коротковолновые фотоны, обладающие высокой энергией.

Новая технология производства фотоэлементов, разработанная американской энергокомпанией Rayton, использует кремниевые пластины всего в четыре микрона толщиной (используется в 50-100 раз меньше кремния). Отходы при производстве не образуются, эффективность преобразования солнечного света составляет 24%. Резка кремниевого слитка производится не механически, а с помощью ускорителя заряженных частиц. Снижена общая стоимость производства панелей на 60%, цена производимой энергии (кВт/ч) на одном уровне с самыми низкими видами ископаемого топлива.

Китайские ученые разработали всепогодные солнечные батареи, которые, по их словам, могут стать началом «фотовольтаической революции» [6]. Команда Тана совместно с группой исследователей профессора Ян Пэйчжи из Юньнаньского педагогического университета, разработали солнечный элемент, используя новый материал длительного послесвечения (LPP), который способен сохранять энергию солнечного света днем и преобразовывать ее в электричество в темное время суток.

Таким образом, традиционные кремниевые солнечные панели далеко не финал на пути обуздания солнечной энергии и преобразования ее в электрическую. По всему миру запускаются новые СЭС, ведутся разработки по внедрению новейших технологий фотовольтаических элементов в промышленность, в социальную сферу жизни общества (солнечные крыши), и не только.

Список использованных источников:

1. Sabina Abdul Hadi, Tim Milakovich, Mayank T. Bulsara. Design Optimization of Single-Layer Antireflective Coating for GaAs<sub>1-x</sub>Px/Si Tandem Cells With x=0, 0.17, 0.29, and 0.37. IEEE Journal of Photovoltaics (Issue: 1, Jan. 2015), Page(s): 425 – 431.

2. Tine UbergNøerland, Simone Bernardini, HalvardHaug. The impact of the FeGa complex on directionally solidified, mono-crystalline, Ga-doped silicon. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd, Date of Conference: 5-10 June 2016.

3. FarsadImtiazChowdhury, Nazek El-Atab, AaashaAlnuaimi. ~12% Efficiency improvement in a-Si thin-film solar cells using ALD grown 2-nm-thick ZnOnanoislands. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd, Date of Conference: 5-10 June 2016.

4. 5. Jiong Yang, RenjingXu, Jiajie Pei. Optical tuning of exciton and trion emissions in monolayer phosphorene. Light: Science & Applications, 2015, 4, e312; doi:10.1038/lsa.2015.85.

5. <http://altenergiya.ru/sun/novye-razrabotki-solnechnyx-panelej.html>

6. <https://ecotechnica.com.ua/energy/solntse.html>

## ПОЛУЧЕНИЕ МЫЛА ИЗ СОАПСТОКА

Вельможина К.А. - студент, Сапунова М.В. – студент, Горелова О.М. – к.т.н., доцент  
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г.Барнаул)

Соапсток - коллоидная малоподвижная система (эмульсия), имеющая сложный состав. Он образуется при нейтрализации щелочью жирных кислот, содержащихся в растительных маслах на стадии рафинации. Цвет соапстока зависит от состава рафинируемого масла и может меняться от желтого до тёмно-коричневого. Главным показателем является вязкость соапстока, так как она влияет на протекание процессов переработки. Вязкость зависит от температуры (при повышении температуры на 60-90 градусов вязкость снижается в 4-5 раз), концентрации общего жира, соотношения между мылами общего жира и триглицеридами. Кроме вязкости, учитывают такую характеристику, как жирность - процентное отношение жировых веществ к общей массе соапстока. Соапсток хорошо растворяется в нефтепродуктах, в воде не растворим, но образует с ней устойчивую эмульсию.

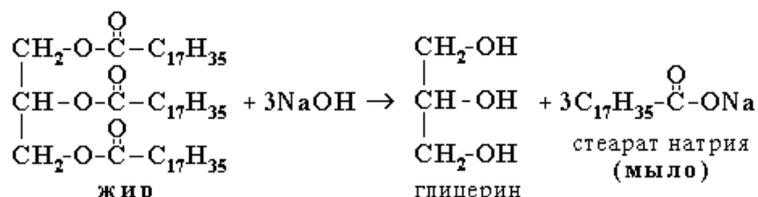
Состав соапстока неоднозначен и зависит не только от вида рафинируемого масла, но и от условий рафинации и хранения. Здесь можно выделить два блока соединений:

- 1) вещества жировой природы (мыла, жирные кислоты, нейтральный жир);
- 2) нежировые примеси (органические кислоты, растворимые в воде соли этих кислот, углеводороды, спирты).

Учитывая состав соапстока, а именно содержание в нем веществ жировой природы, можно предложить такой способ утилизации соапстока, как использование его в качестве сырья для производства мыла хозяйственного. Добавка щелочи к соапстоку и последующий нагрев сопровождаются:

- отделением воды от мыльной и жировой части;
- гидролизом нейтральных жиров и образованием натриевых солей жирных кислот (мыла).

Ниже представлена реакция щелочного гидролиза нейтрального жира с образованием натриевых солей жирных кислот:



Целью работы была оценка возможности получения мыла из соапстока подсолнечного, взятого с предприятия ООО «Юг Сибири».

Нами была принята следующая методика варки мыла: соапсток в количестве 100 г помещали в колбу и нагревали при помощи колбонагревателя до кипения, маленькими порциями при непрерывном перемешивании добавляли раствор щелочи – гидроксида натрия (15 г, 20 г или 25 г NaOH в 30 мл воды). Продолжали варку в течении 1 часа, результате чего получали мыльный клей. В случае изготовления твердого мыла, после получения клея, в колбу добавляли раствор хлорида натрия (33 г NaCl в 100 мл воды) и продолжали варку. Добавка раствора поваренной соли (высаливание) необходима для очистки мыла от избытка щелочи и глицерина, без его потерь при растворении.

Далее раствор переливали в делительную воронку. После отстаивания ядровое мыло отделяли от подмыльного щелока. Мыло разливали в формы и сушили.

В зависимости от количества добавленной щелочи, были следующие результаты:

Масса NaOH, г	Выход мыла, г	Масса мыла после сушки, г
5	17,0	2,65
10	38,4	8,3
15	59,7	20,65
20	69,6	21,05

25	86,1	21,25
30	112,7	37,10

Для образцов мыла из соапстока высаливание проводилось однократно и двукратно.

Определение качества мыла производилось по некоторым критериям, приведенным в ГОСТ 790-89 для мыла хозяйственного.

В наших исследованиях для полученных образцов мыла определялись массовая доля свободной едкой щелочи и массовая доля свободной углекислой соды. Эти показатели нормируются ГОСТ 30266-95, что позволяло нам устанавливать количество NaOH, которое необходимо добавлять при варке мыла.

Результаты испытания образцов мыла по содержанию свободной едкой щелочи и свободной углекислой соды показали, что нормам качества соответствуют образцы, полученные при варке с добавкой гидроксида натрия не более 20 % при двукратном высаливании и 15 % - при однократном. Мыло на основе соапстока не соответствовало требованиям вышеуказанного стандарта по содержанию жирных кислот.

Исследуемый нами соапсток может быть использован для получения мыла после предварительного обезвоживания. Получаемый продукт будет обладать моющей способностью, пенообразованием, но не будет соответствовать всем требованиям ГОСТ 30266-95.

#### Список литературы

1. Горелова О.М., Кравченко Н.И. Исследование возможности переработки жиросодержащих отходов производства растительных масел // Ползуновский вестник. 2015. № 4-1. С. 68-72.

2. Горелова О.М., Вельможина К.А. Исследования по переработке соапстока, образующегося в производстве растительных масел / Всероссийская научно- практическая конференция «Перспективы развития и современные проблемы образования, науки и производства» (Нижекамск) - 2016

### КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ПРИМЕРЕ БЕРЕЗЫ

Шамонаева О.С. – студент, Горелова О.М. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г.Барнаул)

Береза, как сырьевой ресурс нашла огромное применение в целлюлозно-бумажном, фанерном, мебельном производствах, токарных, декоративных работах, подходит для изготовления деревянных частей сельскохозяйственного, столярного и плотничьего инвентаря. Березовая древесина может быть использована для гидролиза с получением фурфурола и кормовых дрожжей. Народная медицина эффективно использует различные части березы для лечения всевозможных заболеваний.

Промышленное применение в большей степени находит древесная часть березового сырья, остальные части – кора, ветки, пни являются отходами заготовки и переработки.

Береста – наружный защитный слой коры березы. Этот природный материал отличается чистым белым наружным слоем с продольными черточками – чечевичками. Состоит береста из волокон, объединенных в слои, которые образуются с каждым новым годом жизни березы, поэтому служит также для определения возраста дерева.

Береста в основном состоит из органических веществ (99 % общей массы), в состав которых входят углерод (С), водород (Н), кислород (О) и немного азота (N). Элементный химический состав бересты разных пород березы практически одинаков. Абсолютно сухая береста в среднем содержит 49-50 % углерода, 43-44 % кислорода, 6 % водорода и всего лишь 0,1-0,3 % азота. При сжигании бересты остается ее неорганическая часть — зола (0,1-1 %).

В состав золы входят кальций, калий, натрий, магний; в меньших количествах фосфор, сера и другие элементы. Большая часть (75-90 %) образованных ими минеральных веществ нерастворима в воде. Среди растворимых веществ преобладают карбонаты калия и натрия, а среди нерастворимых — соли кальция. Основными органическими веществами древесины являются: целлюлоза 16—23 %, пентозаны 7—15 %, гексозаны 6—16 %, полиурониды 8—10 %, лигнин 27—33 %, экстрактивные вещества: 14—30 %, содержание этих веществ в большей степени зависит от породы березы.

Одним из наиболее ценных компонентов, входящим в состав березовой коры является бетулин, который находит широкое применение в фармакологии, в производстве пищевых добавок и кормов для животных. Бетулин(тритерпеновый спирт)— биологически - активное вещество входящее в состав экстракта бересты березы. Он обеспечивает березе защиту от внешних факторов, в том числе от различных паразитов.

Извлечение бетулина из бересты может проводиться прежде всего с помощью экстракции. В качестве экстрагентов могут быть использованы этанол, изопропанол, толуол, нефрасы и т.д. Экстракт может содержать бетулина от 70 до 90 % масс. Также в экстракт переходят суберин, фенолы и другие, растворимые в вышеуказанных экстрагентах вещества.

В нашей работе проводилась экстракция бетулина изопропиловым спиртом с аппарате Сокслета объемом 1 литр. Масса обрабатываемой за одну операцию бересты, измельченной до размера частиц 1-3 мм, составляла 200 г. Продолжительность экстракции 6-8 часов. Кристаллы бетулина начинали образовываться в кубе прибора еще в процессе его работы. После охлаждения кубовой жидкости бетулиносодержащий осадок выделяли на вакуум-фильтре, после чего высушивали. Выход сухого экстракта достигал 25 % масс. от бересты.

Полученный экстракт без дополнительной обработки может быть использован в производстве средств защиты растений, биологически активных добавок, что повысит степень использования березового сырья.

#### Список литературы

1. Горелова О.М., Мальцев К.А. Исследования по использованию отходов переработки березы // В сборнике: Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения д.т.н., профессора, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР Гарбера Юлия Натановича. Министерство образования и науки РФ, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2016. – С. 191-193.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Куликова А.В. – студент, Мачульский Д.А. – студент, Акинбаде А.О. – аспирант,

Сомин В.А. – д.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

На сегодняшний день потребность в нефти у мирового сообщества увеличивается не только с целью повышения выработки топлив и масел, но и как источника ценного сырья для производства синтетических материалов: каучуков, волокон, пластмасс, ПАВ, моющих средств, пластификаторов, присадок и красителей. Среднегодовые темпы роста добычи нефти за период с 1970 по 2012 г. составили порядка 1,7% [1].

Обратной стороной нефтедобычи является проблема загрязнения воды нефтепродуктами (НП). Последние попадают в естественные водоёмы в результате аварий на местах их добычи, в процессе транспортировки, а также при не санкционированном сбросе нефтесодержащих отходов. Такой вид загрязнения приводит к гибели флоры и фауны водоёмов вследствие создания на поверхности воды плёнки, препятствующей нормальному

газообмену с окружающей средой. Кроме того, компоненты нефтепродуктов представляют высокотоксичные соединения, усугубляющие последствия нефтяного загрязнения.

Для очистки водоёмов от нефтепродуктов используют как механическое удаление плёнки с поверхности, так и физико-химические методы, в частности применение сорбционных материалов из отходов производства и сельского хозяйства. Сорбенты такого рода являются наиболее выгодными как с экономической, так и с экологической точки зрения. Их производство не требует высоких затрат, а исходное сырьё, как правило, широко распространено и доступно.

Особенно актуально применение такого рода сорбентов в местах нефтедобычи и нефтепереработки. Одним из таких регионов является Нигерия, которая входит в десятку мировых лидеров по добыче нефти. Для исследований по извлечению нефтепродуктов были выбраны такие отходы растениеводства как кожура апельсина, банана, ананаса и скорлупа кокоса.

На первом этапе была изучена сорбционная емкость нативных материалов. Для этого наводились модельные растворы с содержанием нефтепродуктов от 10 до 200 мг/л. В каждый раствор добавлялось по 1 г сорбента. Содержимое колб непрерывно перемешивалось в течение заданного времени, затем производился анализ раствора на нефтепродукты методом инфракрасной спектрометрии. В результате было выявлено, что максимальную емкость имеет нативная кожура банана, что составляет около 14 мг/г.

Анализ литературных данных показал, что для улучшения сорбционных свойств растительных материалов применяется модификация растворами кислот и щелочей. Поэтому на втором этапе исследований была проведена модификация нативного материала всех выбранных нами отходов раствором гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л и 0,5 н раствором соляной кислоты. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Сорбционные емкости нативных и модифицированных растительных отходов

Сорбционный материал		Концентрация НП, мг/л		Сорбционная емкость, мг/г
наименование	форма	начальная	конечная	
1	2	3	4	5
Кожура банана	нативный	72	36,1	14,4
	модиф. р-ром NaOH	72	37,5	13,8
	модиф. р-ром HCl	72	18,8	10,6
Кожура апельсина	нативный	42	13,3	11,5
	модиф. р-ром NaOH	68	38,5	11,8
	модиф. р-ром HCl	65	59,8	2,1
Кокос	нативный	51,9	3,8	9,6
	модиф. р-ром NaOH	51,9	10,6	12,5
	модиф. р-ром HCl	51,9	9,8	8,4
1	2	3	4	5
Ананас	нативный	22,2	4,1	3,6
	модиф. р-ром NaOH	22,2	6,3	3,2
	модиф. р-ром HCl	22,2	10,5	2,3

Как видно, обработка банановой кожуры и ананаса не привела к увеличению сорбционной емкости по отношению к нефтепродуктам, а для кожуры апельсина и скорлупы кокоса лучшим модификатором оказался раствор гидроксида натрия, который позволил увеличить сорбционную емкость на 0,3 мг/г и 2,9 мг/г соответственно.

На третьем этапе исследований были изучены физико-химические свойства нативных и модифицированных материалов из кожуры апельсина и скорлупы кокоса методом ИК-спектроскопии (рисунки 1, 2)

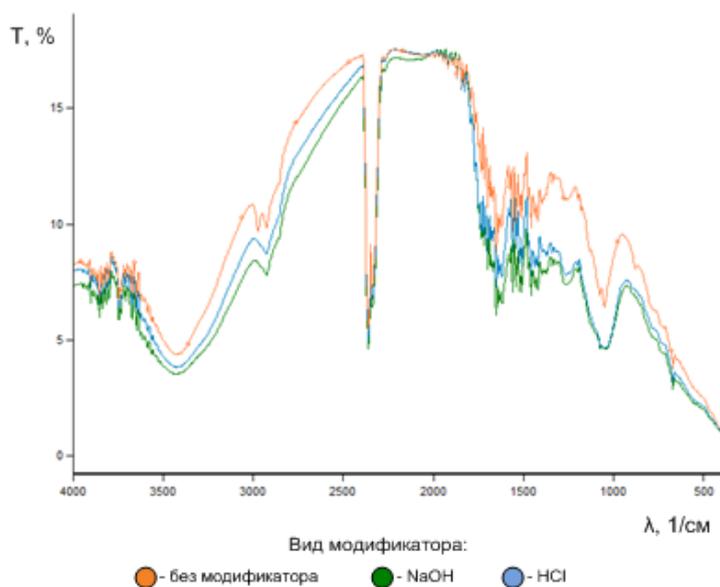


Рисунок 1 - ИК-спектры нативной и модифицированной скорлупы кокоса

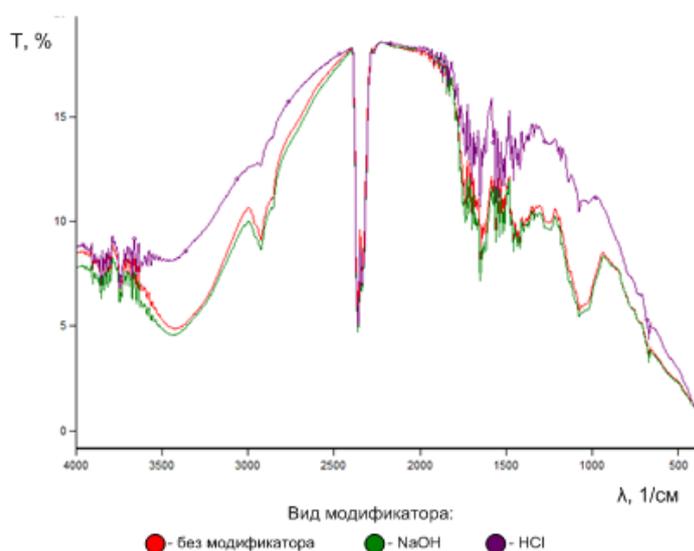


Рисунок 2 - ИК-спектры нативной и модифицированной кожуры апельсина

В таблице 2 приведено распределение групп инфракрасного спектра для кожуры апельсина и скорлупы кокоса.

Таблица 2 – Распределение групп инфракрасного спектра для кожуры апельсина и скорлупы кокоса

Частота (см <sup>-1</sup> )		Диапазон частот и основная группа
апельсин	кокос	
-	2973,1	2955-2992 Метильная группа ROCH <sub>3</sub>
-	2950,5	2900-3000 Метильная группа RC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
		2922-2955 Метиленовая группа RCH <sub>2</sub> OR'
		2920-2960 Метиленовая группа RCH <sub>2</sub> NHR
2922,2	2925,0	2922-2948 Сульфиды RCH <sub>2</sub> S-
		2920-2930 Метильная группа ArCH <sub>4</sub>
2361,8	2361,8	2000-2800 Первичные комбинированные соли аминов (R-NH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> A <sup>-</sup>
2347,7	2350,5	2300-2700 Вторичные соли аминов (R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> A <sup>-</sup>
2336,4	2339,2	2330-2700 Третичные соли аминов (R <sub>3</sub> NH) <sup>+</sup> A <sup>-</sup>

1648,7	1654,3	1630-1680 Амиды 1630-1660 Цис-алкены RCH=CHR' 1540-1650 Соли кислот
1589,3	-	1550-1600 Ацетаты 1390-1485 Соли аммония 1475-1510 } Фураны 2-замещения 1570-1605 }
1481,7	1481,7	1585-1615 Пиридины 2-замещения 1465-1485 Пиридины 3-замещения 1480-1520 Пиридины 4-замещения
-	1266,6	1180-1345 Карбоновые кислоты 1180-1280 Вторичные ароматические амины
-	1210,0	1205-1220 } Карбонаты 1240-1280 } 1160-1210 Насыщенные сложные эфиры кроме ацетатов 1230-1260 Только ацетаты
1077,0	1077,0	1075-1190 Карбоновые кислоты 1000-1125 Углеводы
-	1067,7	1030-1150 Нитрозоамины 1000-1100 Силоксаны
-	1051,6	1025-1080 Соли сульфоновой кислоты 1030-1080 Сульфоксиды 1020-2070 Ксантогенаты
935,5	955,4-927,1	895-955 Циклические ангидриды 925-945 Изотиоцианаты 925-1025 Нитрозоамины 910-945 Кремнийорганические соединения (Силаны)
666,7	666,7	610-700 Алкины

По форме контуров спектров можно прийти к выводу, что обработка нативного материала модификаторами не оказывает особого влияния на физико-химические свойства сорбентов. Об этом свидетельствует схожий характер спектральных линий.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кожура банана может быть использована в нативном виде как сорбционный материал для очистки воды от нефтепродуктов, а модификация раствором гидроксида натрия целесообразна только для кожуры апельсина и скорлупы кокоса, в то время как раствор соляной кислоты сорбционные свойства модифицированных материалов снижает.

Список использованных источников

1. Добыча нефти [Электронный ресурс] // Все о нефти. Режим доступа : <http://vseonefti.ru/upstream/> (дата обращения: 30.03.2017) Список использованной литературы

## О РАЗВИТИИ КОМПЛЕКСА ЗЕЛЕННЫХ ЗОН НА ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА БАРНАУЛА

Кремнев С.А. – студент, Малыгин А.С. – старший преподаватель

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Выбор темы нашей статьи обусловлен дефицитом оборудованных зеленых зон и мест для отдыха горожан при наличии территорий, которые в перспективе могли бы использоваться для этих целей. В данной статье мы делаем попытку проанализировать ситуацию в городе Барнауле, а также предложить уместные проектные решения ее улучшения.

Проблему развития зеленых зон можно разделить на две ветви: создание новых зеленых зон и реновация уже существующих. Оба эти направления актуальны для города Барнаула. Создание новых зеленых зон особенно требуется в удаленных и малонаселенных районах города, а также в пригородных поселках. Это обусловлено тем, что существующие городские

парки труднодоступны для жителей обозначенных территорий по причине отдаленности и неразвитости транспортной системы. Основные парки Барнаула – «Центральный», «Изумрудный», «Парк им. Ленина», «Эдельвейс», расположены в пешеходной доступности лишь для малой части населения города. Остальные жители вынуждены пользоваться личным или общественным транспортом, чтобы посетить место общественного отдыха, но далеко не у каждого есть такая возможность, в качестве примера можно привести маломобильные группы населения.

Как сказано выше, необходимо не только создание новых зеленых зон, но и реновация уже существующих. Многие парки на сегодняшний день находятся в запущенном состоянии, например «Изумрудный» и «Юбилейный». Это не только отпугивает потенциальных посетителей, но и негативно влияет на окружающую среду. В центре города образуется большая неиспользуемая территория, которая может стать местом несанкционированных свалок мусора, вандализма и пр. По данным сайта [barnaul.org](http://barnaul.org) в городе Барнауле в 2016 году было обнаружено 26 несанкционированных свалок [2]. Все это ухудшает психологическое состояние жителей, разрушает архитектурную структуру. Отсюда следует, что благоустройство подобного рода территорий, является необходимым фактором для гармоничного развития города.

В современной практике благоустройства в качестве мест для создания зеленых зон активно используются нарушенные территории – территории, где по каким-то причинам невозможно строительство. Сюда относятся пустыри, бывшие свалки мусора, овраги, откосы, крутобережья, оползневые зоны и т. д. Широкий интерес к данному направлению благоустройства связан с нехваткой территорий, отводимых под озеленение и ростом городов. Отметим, что вместе с перспективными для строительства территориями к городу присоединяются территории, не пригодные для застройки, которые могут использоваться для создания зеленых зон.

В процессе создания новых зеленых зон и реновации существующих решается не только задача обеспечения жителей города местами для отдыха, но целый ряд эстетических, функциональных и технических задач. Эстетические задачи включают в себя формирование зеленых полос и экранов, выделяющих функциональные зоны в монотонном городском пространстве, огораживающих детские площадки и зоны отдыха, разделяющих направления пешеходных и транспортных потоков. Повсеместное применение зеленых насаждений улучшает микроклимат города, снижает уровень пыли и шума, придает городской среде комфорт, безопасность, улучшает экологическую обстановку.

Функциональные задачи включают в себя организацию благоустроенных территорий для отдыха жителей, создание зеленых полос для защиты жилых кварталов от негативного воздействия промышленных предприятий, защиту жилых и общественных помещений от попадания прямого солнечного света, что делает пребывание в таких помещениях более комфортным.

К техническим задачам можно отнести повышение уровня комфортности территории для отдыха с помощью введения дамб, защищающих от наводнения, инсолируемых, защищенных от ветров склонов-соляриев и др. [1].

Все эти задачи не решаются в городе Барнауле в полной мере: высокий уровень шума, смог и грязь на улицах являются привычным явлением для нашего города. Поэтому создание новых зеленых зон необходимо в сложившихся условиях.

Для решения задач разработки комплекса зеленых пространств в городе Барнауле авторами данной статьи была подана заявка на грант администрации г. Барнаула. Разработка нашего проекта направлена на решение следующих задач: обеспечение жителей города местами для досуга, облагораживание территории и создание пространств, включенных в общую городскую среду, дополнительная аэрация городских пространств, улучшение экологической обстановки. Мы предусматриваем реновацию парков «им. Ленина», «Изумрудный» и «Юбилейный», создание новых зеленых зон в прибрежных районах рек Оби и Барнаулки, в поселках «Ильича», «Научный городок» «Южный», а также на островах

«Помазкин» и «Побочень», которые являются перспективными территориями с точки зрения развития строительства.

Список литературы:

1. Боговая И.О., Фуросова Л.М. Ландшафтное искусство. М., Агропромиздат, 1988. - 223 с.
2. В Барнауле ликвидировали несанкционированные свалки на огромной территории [Электронный ресурс] / Официальный сайт города Барнаула - Режим доступа: <http://barnaul.org/news/v-barnaule-likvidirovali-nesanktsionirovannye-svalki-na-ogromnoy-territorii-podrobnosti.html>
3. Рельеф и Геопластика [Электронный ресурс] / Totalarch - Режим доступа: <http://landscape.totalarch.com/node/92>
4. Формирование парков на нарушенных территориях [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://landscape.totalarch.com/node/95>
5. Виктук Е.Ю. Рекомендации к использованию свободных пространств города на примере Екатеринбурга // Архитектон: известия вузов. №12, 2005. [Электронный ресурс] / Архитектон: известия вузов - Режим доступа: [http://archvuz.ru/2005\\_4/4](http://archvuz.ru/2005_4/4)

## ГОРОДА ГОРНЯКА НА АТМОСФЕРУ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ

Мукминова И.Р. - студент, Кормина Л.А. - к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова (г.Барнаул)

Услуги теплоснабжения в городе Горняке Локтевского района Алтайского края предоставляет компания ООО «ГЕН». Для отопления жилых и общественных зданий города в составе ООО «ГЕН» имеются 16 промышленных площадок, на которых расположены котельные и их вспомогательные производства – склады угля и золы, участки металло- и деревообработки.

Основным топливом всех котельных является уголь, при сжигании которого образуются загрязняющие вещества: оксид и диоксид азота, оксид углерода, сажа, диоксид серы, бензапирен, зола углей. Котельные установки не оснащены золоуловителями.

Для выработки мер по сокращению выбросов в атмосферу необходимо знать состояние атмосферного воздуха.

В современных условиях рыночной экономики и одновременной деградации окружающей среды защита атмосферы от техногенных воздействий во многом определяется использованием механизмов регулирования и контроля за источниками воздействия на воздушную среду. Средства защиты атмосферы должны ограничивать наличие вредных веществ в воздухе среды обитания человека на уровне не выше ПДК.

В соответствии с требованиями федерального закона «Об охране атмосферного воздуха» (Ст.9) юридические лица, имеющие источники выбросов загрязняющих веществ, должны разрабатывать и осуществлять мероприятия по охране атмосферного воздуха.

В целях государственного регулирования выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух устанавливаются нормативы воздействия на источники загрязнения атмосферы - предельно допустимые выбросы (ПДВ).

ПДВ устанавливаются для конкретного стационарного источника выбросов загрязняющих веществ и их совокупности (организации в целом).

Цель нормирования – обеспечить соблюдение критериев качества атмосферного воздуха, регламентирующих предельно допустимое содержание в нем загрязняющих веществ для здоровья населения и основных составляющих экологической системы.

В настоящее время нормирование выбросов вредных веществ в атмосферу основано на необходимости соблюдения гигиенических критериев качества атмосферного воздуха населенных мест.

Оценка воздействия выбросов загрязняющих веществ на атмосферу проводится путем расчета рассеивания выбросов и определения приземных концентраций загрязняющих веществ согласно «Методики расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий» - ОНД-86. Методика разработана на базе ряда упрощений и усреднений. В ней отдельные факторы объединены в усредненные группы и численно учитываются комплексными обобщенными коэффициентами.

Для расчета рассеивания загрязняющих веществ в атмосфере в настоящее время в мире создано большое количество сложных математических моделей, просчитываемых на современных компьютерах.

В данной работе расчеты рассеивания выбросов вредных веществ в атмосферу проводятся с использованием программного комплекса "ЭРА", разработанного отделом экономики промышленных центров Сибирского отделения Академии наук РФ и фирмами "ЭКОСОД" и "ЛОГОС", согласованного под именем ЛБЭД-РК с ГГО им. А.И. Воейкова.

Для расчета рассеивания с целью определения количественного и качественного состава выбросов и параметров источников проводится инвентаризация источников выброса. Целью инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу является получение исходных данных для оценки степени влияния выбросов загрязняющих веществ предприятия на атмосферный воздух; установление предельно допустимых норм выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в целом по предприятию и по отдельным источникам загрязнения атмосферы; организация контроля за соблюдением установленных норм выбросов загрязняющих веществ в атмосферу; оценка состояния пылегазоочистного оборудования предприятия; оценка экологических характеристик, используемых на предприятии технологий; оценка эффективности использования сырьевых ресурсов и утилизации отходов на предприятии; планирование воздухоохраных работ на предприятии.

ООО «ГЕН» имеет проект нормативов предельно-допустимых выбросов (ПДВ), согласованный контролирующими организациями в установленном порядке. Анализ данных проекта ПДВ показал, что валовый выброс загрязняющих веществ по всем котельным составляет 3698,2 т/год, в т.ч. твердых – 1816,2 т/год, газообразных и жидких - 1882,0 т/год.

Основной вклад в уровень загрязнения приземного слоя атмосферы г. Горняка вносят выбросы котельных №2 «Старый стройгаз» и №3 «Новый стройгаз», вклад которых в приземный слой атмосферы по золе составляет 6,6 ПДК в жилой зоне и 5,2 ПДК – на границе санитарно-защитной зоны.

Уголь для котельных хранится в закрытых складах. При пересыпке угля выбрасывается пыль неорганическая. Зола, остающаяся после сжигания угля, складывается в металлическую емкость. При пересыпке золы образуется выброс загрязняющего вещества - пыль неорганическая.

Для оперативного передвижения ремонтных бригад по территории города используется автотранспорт. Для хранения автотранспорта на территории промышленной площадки расположен отапливаемый гараж.

В гараже источниками выделения загрязняющих веществ являются автомобили и техника, прогревающиеся, перемещающиеся по территории и работающие на холостом ходу.

Изношенные металлические детали оборудования ремонтируются на собственном производстве. Для этого установлены сверлильные и токарные металлообрабатывающие станки. В случае невозможности ремонта детали закупают. При обработке металла на станке выделяется металлическая пыль.

В ходе ремонта металлических деталей и узлов требуется соединить отдельные части предметов в единое целое. Для этого производится сварка стыков электродами, ацетиленом или пропаном. При сварке электродами МР-3 в воздух выделяются загрязняющие вещества: оксид железа, марганец и фтористые газообразные вещества. При сварке ацетиленом выбрасывается диоксид азота.

Для изготовления необходимых вспомогательных приспособлений, а также при изготовлении оконных и дверных блоков для замены старых блоков в мастерских котельных

установлены деревообрабатывающие станки. При обработке древесины на станках выделяется древесная пыль.

Для оценки воздействия предприятий теплоснабжения г. Горняка на воздушный бассейн нами выполнены следующие задачи:

- проведена инвентаризация источников загрязнения;
- оценено воздействие существующих выбросов загрязняющих веществ от объекта на загрязнение атмосферного воздуха;
- разработаны мероприятия для уменьшения воздействия выбросов загрязняющих веществ на загрязнение атмосферы;
- оценено воздействие выбросов загрязняющих веществ от объекта на загрязнение атмосферы после проведения воздухоохраных мероприятий;
- разработаны предложения по нормативам предельно допустимых выбросов и проекту нормативов ПДВ.

Анализ результатов проведенных нами расчетов рассеяния на существующее положение показал, что уровень загрязнения атмосферы от выбросов котельных превышает установленный вклад в загрязнение окружающей среды по выбросу золы каменных углей в расчетных точках ближайших жилых массивов и на границе санитарно-защитной зоны и составляет соответственно 6,595 ПДК и 5,187 ПДК.

В связи с этим нами предложена установка золоуловителей для очистки дымовых газов котельных №№ 2 и 3, что позволит снизить максимальные концентрации вредных веществ в приземном слое атмосферы до нормативных показателей. Расчет рассеивания на перспективу с учетом проведенных мероприятий подтвердил, что уровень загрязнения атмосферы по золе будет находиться в нормативных пределах и составляет 0,659 ПДК в жилой зоне и 0,518 ПДК на границе санитарно-защитной зоне.

Карта рассеивания золы каменных углей на существующее положение и с учетом реализации воздухоохраных мероприятий приведены на рисунках 1 и 2.

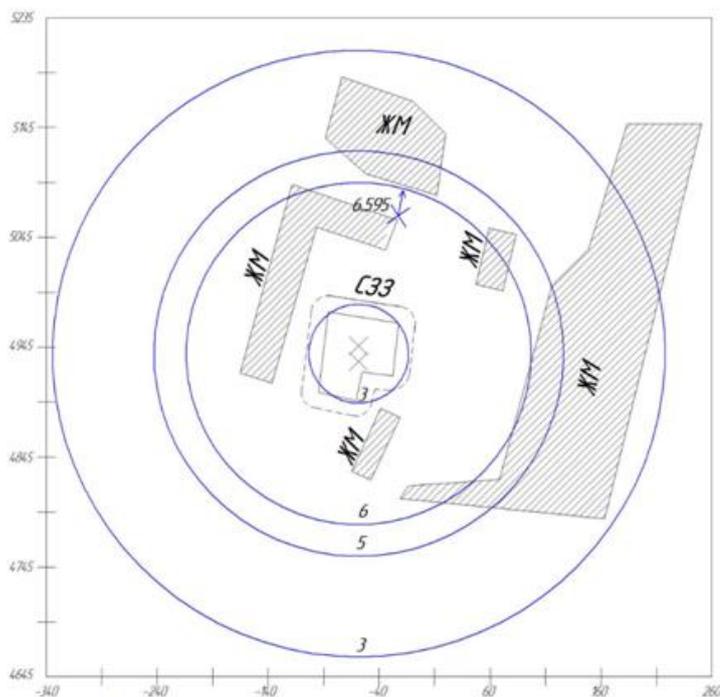


Рисунок 1 – Карта рассеивания золы каменных углей на существующее положение

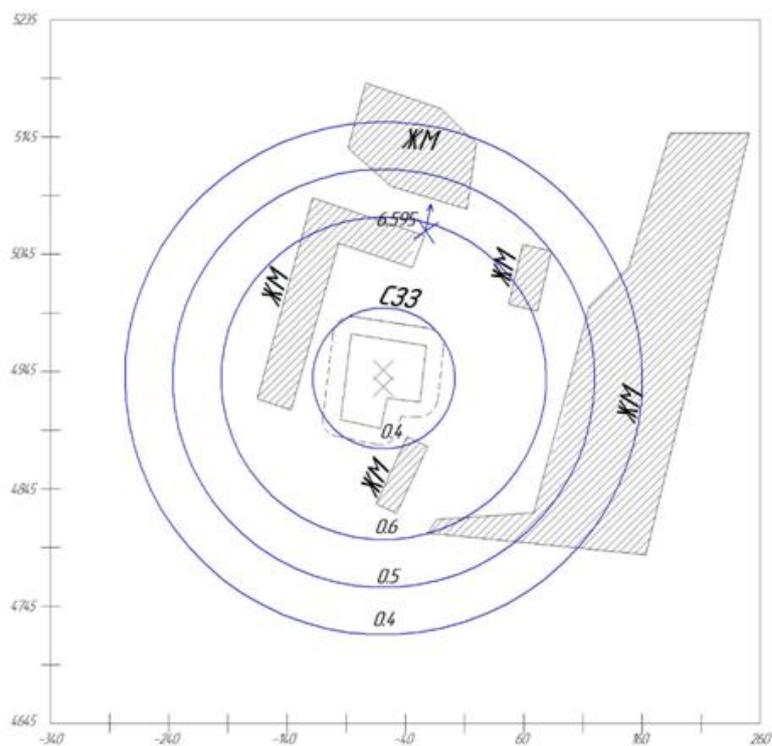


Рисунок 2 – Карта рассеивания золы каменных ульев с учетом проведенных мероприятий

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЕЛУХИ ГРЕЧИХИ ДЛЯ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

Куталова А.В. – студент, Бондаренко А.А. – студент, Пятибратова А.С. – студент,  
Сомин В.А. – д.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Повышенное содержание жесткости во многом определяет пригодность воды для использования ее как в промышленных, так и в бытовых целях. В настоящее время для умягчения воды применяют различные методы, которые используются самостоятельно (кипячение, реагентная обработка) или в сочетании с другими методами: термическим; ионообменным; мембранным, а также различные их комбинации. Каждый из них позволяет в той или иной степени подготовить воду для использования её для технических нужд или как питьевую. Выбор метода обусловлен параметрами исходной воды, требованиями к очищенной, а также ее количеством.

Вместе с тем наиболее распространенным методом умягчения воды является ионный обмен, однако применяемые при этом катиониты имеют высокую стоимость и очень требовательны к качеству воды. Поэтому представляет большой интерес получение сорбентов, недорогих и требующих минимальной предварительной подготовки воды.

**Целью работы** является получение новых эффективных и недорогих сорбционных материалов для умягчения природных вод. В качестве основы для получения таких материалов нами было предложено использовать отходы растениеводства: лузги гречихи и подсолнечника.

Первоначально были определены кинетические параметры сорбции соединений жесткости на нативной шелухе гречихи. Результаты представлены на рисунке 1. Как видно, равновесие в системе сорбат-сорбент достигается в течение 5 минут от начала процесса сорбции.

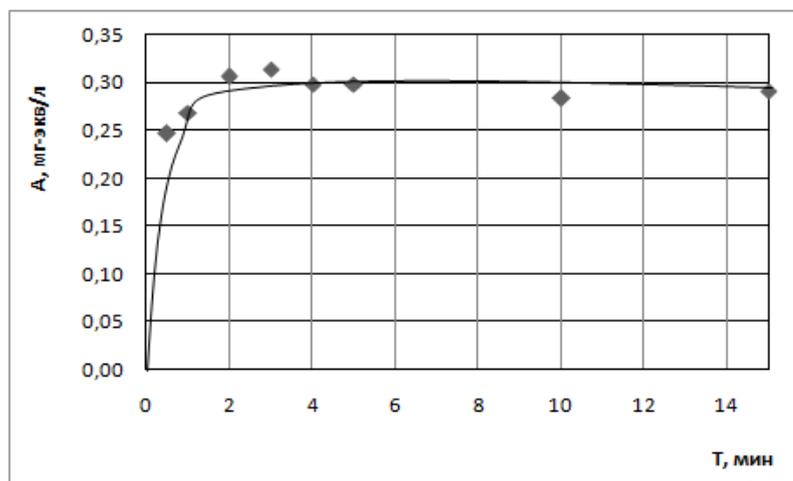


Рисунок 1 -Кинетическая кривая сорбции соединений жесткости на нативной шелухе гречихи

На втором этапе была изучена сорбционная емкость шелухи гречихи и подсолнечника в статических условиях при постоянной температуре 22 °С. Для этого были наведены модельные растворы с содержанием жесткости от 4 до 40 мг-экв/л. В каждый раствор добавлялось по 1 г сорбента. Содержимое колб непрерывно перемешивалось в течение 5 минут в соответствии с кинетической кривой. Затем производилось отстаивание и анализ раствора на ионы кальция и магния титриметрическим методом.

Для увеличения сорбционных характеристик лузги гречихи и подсолнечника была проведена ее модификация растворами ортофосфорной кислоты концентрацией 0,5 Н, гидроксида натрия концентрацией 500 мг/л, а также соляной кислотой – 0,5 Н. В результате отмечено, что максимальной сорбционной емкостью обладает лузга гречихи, модифицированная едким натром. Данные отображены на рисунках 2 и 3.

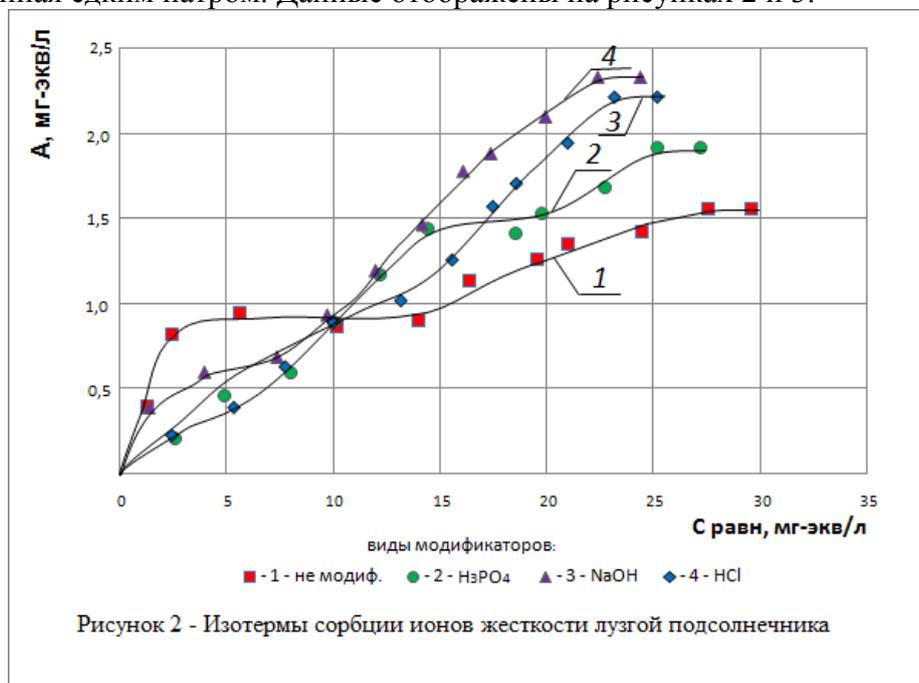
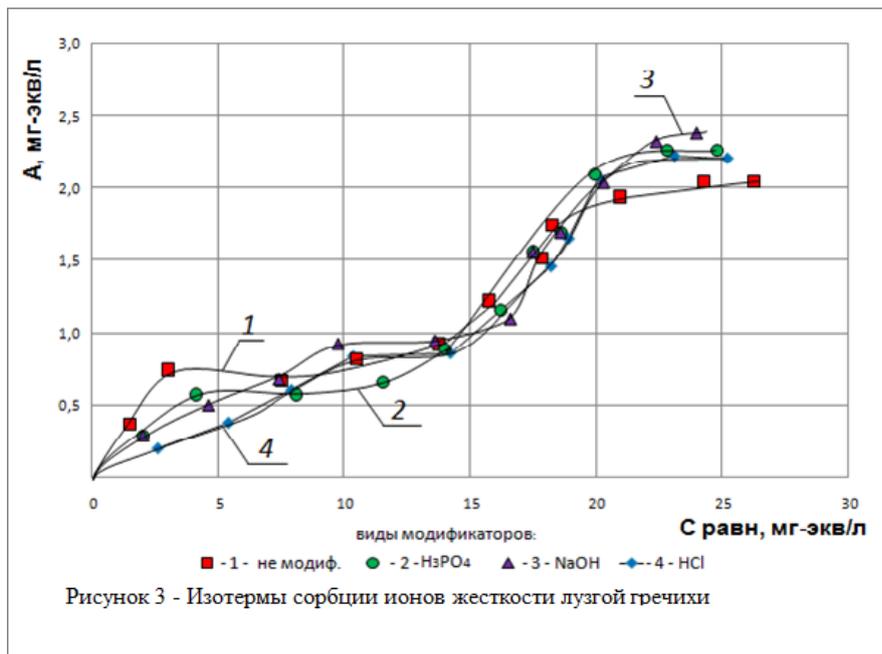


Рисунок 2 - Изотермы сорбции ионов жесткости лузгой подсолнечника

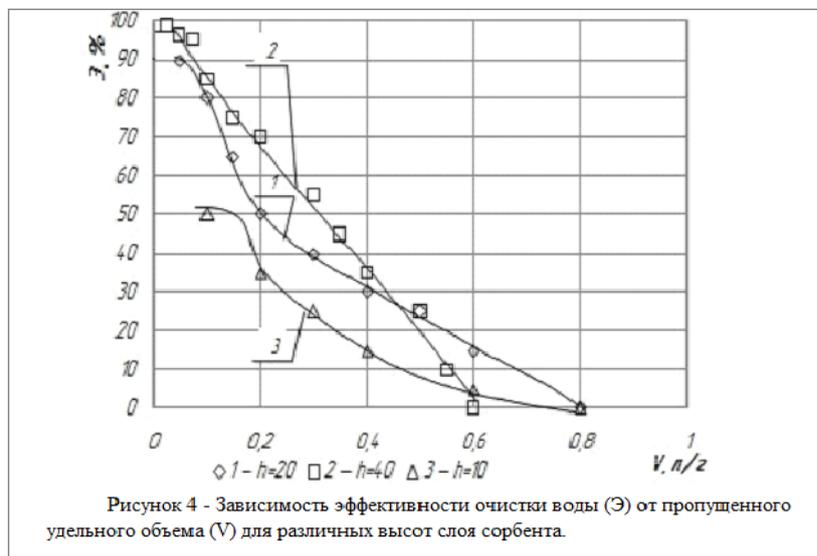
Вид обеих изотерм соответствует типу LIII по классификации Гильса, что предполагает наряду с микропорами наличие также наличие мезопор.



Далее были изучены динамические свойства сорбентов. В качестве материала была использована лузга гречихи, модифицирована раствором гидроксида натрия. Для исследований был наведен раствор концентрацией 1 мг-экв/л. В ходе эксперимента происходило фильтрование рабочего раствора через слой лузги гречихи, модифицированной раствором едкого натра. Расход модельного раствора составил 1,92 мл/с.

Отбор проб производился при пропускании каждых 2 л фильтрата.

Было проведено три эксперимента по изучению динамической емкости с разной высотой модуля. В первом эксперименте высота слоя сорбента  $h=20$  см, масса сорбента  $m=20$  г. Во втором  $h=40$  см,  $m=40$  г; в третьем -  $h=10$  см,  $m=10$  г. Полученные кривые представлены на рисунке 4.



При высоте слоя 40 см удалось очистить 1,2 л/г, при высоте 20 см – 0,8 л/г и при  $h = 10$  см – 0,4 л/г. Максимальная эффективность соответствует первому случаю и составила свыше 99 %.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что лузга гречихи и подсолнечника может быть использована для умягчения воды. Увеличение эффективности возможно при активации ее раствором гидроксида натрия.

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОСМОТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Реттих Н.Е. - магистрант, Сеселкин И.В. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Мировой резерв энергии осмоса огромен – ежегодный сброс пресных речных вод составляет более 3700 кубических километров. Использование 10% этого объема позволит выработать более 1,5ТВт/часов электрической энергии.

С начала 1970-х различными научными группами и компаниями проводились опыты по преобразованию осмотического давления в электрическую энергию с использованием различных мембран. Принципиальная схема этого процесса была очевидной: поток пресной (речной) воды, проникающий сквозь поры мембраны, увеличивает давление в резервуаре с морской водой, напор которой направляют на турбину. Отработанная солоноватая вода выбрасывается в море. Проблема была лишь в том, что классические мембраны были слишком дороги, капризны и не обеспечивали необходимой мощности потока. С мертвой точки дело сдвинулось в конце 1980-х, когда за решение задачи взялись норвежские химики Торлейф Хольт и Тор Торсен из института SINTEF, предложившие использовать в качестве мембранного материала полиэтилен и привлекшие внимание специалистов из энергетической компании Statcraft.

Так к 2008 году у Statcraft появились первые образцы спиральных полиамидных мембран для будущих осмотических электростанций. Их производительность составила 1 Вт на 1 м<sup>2</sup> при диффузии 10 л пресной воды в секунду под давлением 10 бар.

На таких мембранных модулях, общей площадью 2000 м<sup>2</sup>, в 2009 году на Тофте (Норвегия) была запущена первая осмотическая электростанция мощностью 4кВт.

В настоящее время работы над столь перспективным методом получения электроэнергии продолжаются, но, не смотря на кажущуюся простоту осмотического процесса, возникают большие трудности в его практическом применении, связанные с необходимостью получения и разработки эффективных мембран.

Мембраны должны обладать высокой пропускной способностью, выдерживать большие давления, а также обладать низкой поляризуемостью. Поэтому ученые многих стран работают в данном направлении.

Компания Statcraft, активно сотрудничая со специалистами из General Electric, Hydranautics, Dow и японской Toqua, тестирует спиральные образцы из полых волокон производительностью 3 Вт/м<sup>2</sup>, а также планирует начать изучение плоских 5-ваттных мембран [1].

Во Франции, работая с материалами на основе углеродных нанотрубок, ученые получили образцы мембран, эффективностью 4000 Вт/м<sup>2</sup>. Это превышает эффективность практически всех традиционных источников энергии.

Еще более впечатляющие перспективы обещает применение графеновых пленок. Мембрана толщиной в один атомный слой становится полностью проницаема для молекул воды, задерживая при этом любые другие примеси. Эффективность такого материала может превышать 10 кВт/м<sup>2</sup>. В гонку по созданию мембран высокой эффективности включились ведущие корпорации Японии и Америки [2].

Большой интерес в качестве мембранного материала представляет целлюлоза. В 2015 году Жуй Чин Онг, Тай-Шунг Чанг, Брэдли Дж Хелмер установили, что производительность мембран, полученных из гидрофильного сложного эфира целлюлозы, содержащего высокую степень ОН и умеренную степень Rг замещений и термически обработанного с использованием додецилсульфата натрия (SDS) и глицерина, на много выше, при этом нет ущерба для селективности. Позитронный анализ времени жизни аннигиляции подтвердил, что модификация глицерином увеличивает свободный размер пор и долю селективного слоя мембраны [3].

Перспективными материалами являются также полисульфон (PSF) и полиэфирсульфон, представляющие собой синтетические полимеры, содержащие субъединицу арил-SO<sub>2</sub> – арил.

В 2015 году при поддержке департамента химической инженерии Австралии были проведены работы по модернизации полиэфирсульфона путем включения в его подложку  $Zn_2GeO_4$ . Модернизированные мембраны показали увеличение проницаемости воды и отторжение соли NaCl примерно на 80%, тем самым снижая эффект поляризации материала. Эта работа показывает, что включение наноматериалов к мембранной подложки может быть альтернативным подходом к улучшению образования полиамидного слоя для достижения лучшей производительности [4].

Полибензимидазол (PBI) также известен, как перспективный материал при производстве мембранных модулей. Ценится способностью сохранять свои физические свойства при высоких температурах. PBI может выдерживать длительное нагревание на воздухе при температурах до 250 °C с небольшим изменением свойств [5]. Кроме того, он также обладает хорошей механической прочностью и отличной химической стабильностью. В качестве материала, для мембран из полых волокон для применения в процессах прямого осмоса, он был впервые использован Вангом и его соавторами в 2007 году [6].

В настоящее время большое внимание ученые уделяют также процессам биообрастания мембран в процессах прямого осмоса. Так, Ян Кан, Сунхаинг Чжэн, Кейси Финнерти, Михаэль Дж. Лее и Баохиа Ми исследовали и опубликовали в 2017 году статью по работе, посвященной использованию полиэлектролитной мембраны, для контроля ее биообрастания в процессе прямого осмоса и возможности ее повторного использования после процесса регенерации. Регенерируемая мембрана была изготовлена путем многократной сборки полиэтиленimina (PEI) и полиакриловой кислоты (поликарбоксиэтилена) (ПАА) на поддержке полисульфона. Полученная мембрана подвергалась воздействию воды, содержащей активные добавки, способствующие ее биообрастанию. Регенерацию мембраны проводили сначала в разборке существующих бислоев PEI-ПАА с использованием сильной кислоты, а затем проводили повторную сборку свежих - отрегенированных PEI-ПАА бислоев на поддержку мембраны. Было установлено, что, в процессе обработки мембраны кислотой, первый, ковалентно-связанный, слой нанесенных материалов оставался на опоре мембраны, действуя как полезный барьер, который помешал кислотной смеси проникнуть в пористую подложку. Поток воды и растворенных веществ из регенированной мембраны были очень близки к исходной мембране, независимо от величины обрастания, что предполагает исключение мнения о необратимом мембранном обрастании в процессе прямого осмоса. Данное исследование не предполагает значительного повышения эксплуатационной нагрузки на мембрану, но оно может способствовать избеганию дорогостоящей замены всего мембранного модуля после необратимого обрастания, таким образом, ученые надеются уменьшить общую стоимость мембранной системы [7].

Необходимо отметить, что сгенерировать электроэнергию на основе осмотических явлений с помощью мембран возможно одним из двух способов: либо путем использования осмотического перепада давления между двумя резервуарами, которое вращает турбины (данный способ используется компанией Statkraft); либо с помощью мембраны, пропускающей только ионы, прохождение которых дает электрический ток.

Освоенные ранее разработки новых мембран основываются на получении электрической энергии по первому направлению.

Второй метод выработки электрической энергии в процессе прямого осмоса нашел отражение в работах ученых – физиков из Института Lumière Matière в Лионе в сотрудничестве с Институтом Néel, обнаруживших, что осмотический поток через нанотрубки из нитрида бора способен привести к возникновению сильных электрических токов [8]. Изначально целью исследователей было изучение динамики жидкостей в нанометровом пространстве. Для своих экспериментов они проделали нанотрубку сквозь непроницаемую электроизоляционную мембрану с помощью иглы сканирующего туннельного микроскопа. Электроды, погруженные в жидкость по обе стороны мембраны, позволили измерить возникающий при этом электрический ток. Разделив таким образом резервуары с соленой и пресной водой, ученые получили значительный электрический ток,

обусловленный сильным отрицательным поверхностным зарядом нитрида бора, который притягивал катионы из солевого раствора. Сила тока, проходящего через нанотрубку, составила порядка наноампера - примерно в 1000 раз выше, чем при использовании других известных способов получения осмотической энергии.

Экстраполируя результаты своей работы в больший масштаб, ученые утверждают, что 1 м<sup>2</sup> мембраны из нанотрубок нитрита бора должен иметь мощность в 4кВт и генерировать до 30 МВт в год, что на три порядка больше чем существующий прототип осмотической электростанции [9].

Таким образом, можно заключить, что если удастся в течение ближайшего десятилетия решить проблему мембран для осмотических станций, то новый источник энергии займет ведущее место в обеспечении человечества экологически чистыми энергоносителями.

#### Список использованных источников

1. <http://old-real.popmech.ru/article/8340-soleniy-kilovatt/> (Дата обращения 10.02.2017).
2. <http://www.chekltd.com/node/673> (Дата обращения 04.04.2017)
3. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037673881400670X> (Дата обращения 10.02.2017).
4. [http://www.mdpi.com/2077-0375/5/1/136?utm\\_source=TrendMD&utm\\_medium=cpc&utm\\_campaign=Membranes\\_\(Basel\)\\_TrendMD\\_0](http://www.mdpi.com/2077-0375/5/1/136?utm_source=TrendMD&utm_medium=cpc&utm_campaign=Membranes_(Basel)_TrendMD_0) (Дата обращения 10.02.2017).
5. Сондерс, К. *Органическая химия полимеров*, 2 - е изд; Chapman Hall: Нью - Йорк, Нью - Йорк, США, 1988. [ [Google Scholar](#) ]
6. Ван, Кентукки; Chung, Т.-S .; Цинь, Ж.-Ж. Полибензимидазол (РВІ) нанофильтрации мембраны из полого волокна применяются в процессе прямого осмоса. *J. Membr. Sci.* 2007, 300, 6-12. [ [Google Scholar](#) ] [ [CrossRef](#) ]
7. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.6b05665> (Дата обращения 10.02.2017)
8. <http://www.facepla.net/the-news/energy-news-mnu/3397-osmos-energy.html> (Дата обращения 04.04.2017)
9. : <http://www.popmech.ru/technologies/13845-energiya-nanotrubok-osmoticheskaya-elektrostantsiya/> (Дата обращения 04.04.2017).

#### ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ АНТИСКАЛАНТОВ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ

Перевозчикова Т.А. – студент, Полетаева М.А. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г.Барнаул)

Водные ресурсы Алтайского края представлены поверхностными и подземными водами, неравномерное распределение которых по территории края и их интенсивное использование создают проблемы водообеспечения, что усугубляется загрязнением и нерациональным использованием вод.

Ряд районов центральной и западной части Алтайского края практически не имеет подземных вод с оптимальным солевым составом, что является одной из причин высокой заболеваемости жителей этих районов мочекаменной и желчекаменной болезнью [1].

При этом высокое содержание солей жесткости обуславливает необходимость умягчения природных вод для хозяйственно-питьевых и технических нужд. Норматив общей жесткости для питьевой воды составляет 7 мг-экв/л, а технологической определяется требованиями соответствующих регламентов и может варьироваться в широких пределах – от 7 мг-экв/л в пищевой промышленности до 0,01 мг- экв/л в теплоэнергетике.

Решением проблемы обеспечения населения и промышленности Алтайского края водой надлежащего качества является совершенствование технологий водоподготовки. Наиболее распространенными методами умягчения воды являются ионный обмен и мембранные

методы. Большинство применяемых в настоящее время мембран и ионитов обладают высокой эффективностью удаления соединений жесткости, однако имеют ряд недостатков: высокая стоимость, необходимость тщательной предварительной подготовки воды и трудность утилизации регенерационных растворов.

Правильная подготовка воды для системы отопления очень важна. Содержание в воде посторонних механических примесей, тяжелых металлов и солей, а также повышенная жесткость, сопряжены с рядом последствий [2]:

- разрушение стенок труб и котла из-за реакции с химически активными веществами;
- коррозия материала и образованием накипи;
- выход из строя радиаторов и теплообменников;
- ухудшение проходимости теплоносителя и снижением скорости воды в отдельных элементах системы;
- снижение показателя теплоотдачи до 20-25%;
- перерасход топлива и пр.

Для исправной работы оборудования в системах водоподготовки применяются специальные соединения – антискаланты [3]. Это особые вещества, которые замедляют или же полностью предотвращают ход химической реакции образования накипи. Осадочные элементы возникающие в ходе реакции, образуют нерастворимые в жидкости соединения железа, карбоната (многих его разновидностей) и массы металлов. Их появление затрудняет в дальнейшем эксплуатацию установку.

Целью работы является сравнение антискалантов различного механизма действия и определение оптимальной дозы антискаланта для вод различной жесткости и состава.

Для данной работы были использованы оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ-кислота), триполифосфат натрия, метабисульфит натрия и лимонная кислота, при этом каждый из антискалантов обладает определенным механизмом предотвращения накипиобразования.

На первом этапе работы оценивалось влияние антискалантов на определение солей жесткости в воде. Антискалант – это соли и кислоты, которые связываются с ионами  $Ca^{2+}$  и / или  $Mg^{2+}$  и при использовании стандартных методик определения жесткости мы получим искаженный результат. Для оценки мешающих влияний антискалантов, необходимо скорректировать методику анализа, оценив влияние добавленного антискаланта на измеряемую заданную жесткость.

В работе были использованы модельные растворы воды с жесткостью 5 мг/л и 15 мг/л. В пробу жесткой воды объемом 100 мл добавляли раствор антискаланта концентрацией 500 мг/л в количестве от 1 до 6 мл. Концентрация антискаланта в анализируемой воде составила соответственно от 0,5 до 3 мг/л. Для полученных растворов определялась общая и карбонатная жесткость по стандартным методикам (ГОСТ 4151 – 72 и ГОСТ 31957-2012). Определение некарбонатной жесткости проводим расчетным путем – вычитая значение карбонатной жесткости из общей.

Результаты проведенной работы сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты определения жесткости в растворах при различных концентрациях антискаланта

Антискалант	Концентрация антискаланта, мг/л	Жесткость раствора, мг/л					
		5			15		
		общая	карбонатная	некарбонатная	общая	карбонатная	некарбонатная
Лимонная кислота	0	5,0	3,0	2,0	15,0	8,0	7,0
	0,5	5,5	3,5	2,0	15,0	9,0	6,0
	1,0	5,5	4,0	1,5	15,5	9,5	6,0
	1,5	5,5	4,0	1,5	15,5	9,5	6,0
	2,0	5,5	4,0	1,5	15,5	9,5	6,0

	2,5	5,5	4,0	1,5	15,0	9,5	5,5
	3,0	5,5	4,0	1,5	15,0	9,5	5,5
Метаби сульфит натрия	0,5	5,5	3,5	2,0	15,0	9,0	6,0
	1,0	5,5	3,5	2,0	15,0	9,0	6,0
	1,5	5,5	3,0	2,5	15,0	9,0	6,0
	2,0	5,5	3,0	2,5	15,0	9,0	6,0
	2,5	5,5	3,0	2,5	15,0	9,0	6,0
	3,0	5,0	3,0	2,0	15,0	9,0	6,0
ОЭДФ	0,5	5,0	3,0	2,0	15,0	8,0	7,0
	1,0	4,5	3,0	1,5	15,0	8,0	7,0
	1,5	4,5	3,0	1,5	15,0	8,0	7,0
	2,0	4,5	3,0	1,5	15,0	9,0	6,0
	2,5	4,5	3,0	1,5	15,0	9,0	6,0
	3,0	4,5	3,0	1,5	15,0	9,0	6,0
Триполифосфат натрия	0,5	5,0	3,0	2,0	15,0	8,0	7,0
	1,0	4,5	2,5	2,0	15,0	8,0	7,0
	1,5	4,0	2,5	1,5	15,0	8,5	6,5
	2,0	4,0	3,0	1,0	15,0	8,5	6,5
	2,5	4,0	2,5	1,5	15,0	8,5	6,5
	3,0	4,0	2,5	1,5	15,0	8,5	6,5

В соответствии с полученными результатами вводим поправочный коэффициент для определения истинной жесткости.

Результаты проведенной работы в виде поправочных коэффициентов  $K_{об}$  (для общей жесткости) и  $K_{карб}$  (для карбонатной жесткости) сведены в таблицу 2.

Полученные коэффициенты являются экспериментальными, их корректное использование возможно при температуре  $t=24^{\circ}$ , и давлении  $P=737$  мм.рт.ст.

Таблица 2 – Поправочные коэффициенты для различных антискалантов

Антискалант	Жесткость раствора, мг/л			
	5		15	
	$K_{об}$	$K_{карб}$	$K_{об}$	$K_{карб}$
Лимонная кислота	0,91	0,86 – 0,75	0,97	0,84 – 0,89
Метабисульфит натрия	0,91	0,86	1	1
ОЭДФ	1,11	1	1	0,89
Триполифосфат натрия	1,11 – 1,25	1,2	1	0,94

#### Список литературы

1. Куртукова Л. В. Умягчение подземных вод алтайского края Сорбционным и обратноосмотическим методами: Автореферат дисс. ... канд. техн. наук / Куртукова Любовь Владимировна. – Барнаул, 2013. – 10 с.

2. Водное хозяйство промышленных предприятий / под ред. В. И. Аксенова. - Справ. изд. - М. : Теплотехник, 2005 - .Кн. 3 / В. И. Аксенов [и др.]. - 2007. - 367 с.

3. Жога А.В., Пудова Н.Е., Какуркин Н.П. Разработка методики оценки эффективности антискалантов // Успехи в химии и химической технологии. 2013. т.27. № 7 (147). С. 84-90.

# ПРИМЕНЕНИЕ НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ УМЯГЧЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Шишкина Е.А.– студент, Чигаев И.Г. – к.т.н.

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова» (г.Барнаул)

Рациональное водопользование является одним из приоритетных направлений в области охраны окружающей среды. Стремительная потребность в воде, ограниченность ее запасов и удорожание процессов водоподготовки приводит к необходимости создания новых технологий обработки воды и модернизации существующих. Качество воды выступает как характеристика ее состава и свойств, определяющая пригодность для конкретных видов водопользования. Одним из важных показателей качества воды, регламентированных нормативными документами при использовании для хозяйственно-питьевых или технических нужд различных отраслей промышленности, является показатель общей жесткости, значение которой для питьевых вод не должно превышать 7 мг-экв/л [1,2].

Для хозяйственно-питьевых и промышленных нужд в основном используются пресные поверхностные и подземные воды. Поверхностные источники водоснабжения характеризуются способностью обеспечить значительно водоснабжение, и зачастую выступают как единственный доступный для городов и предприятий. Пресные подземные воды являются надежным источником снабжения населения более качественной питьевой воды, вследствие более высокой степени ее защищенности от загрязнений по сравнению с поверхностными.

Алтайский край относится к наиболее обеспеченным запасами подземных вод регионам Западной Сибири. В крае подземные воды используются для хозяйственно-питьевого, производственно-технического, сельскохозяйственного водоснабжения и орошения земель. Объем добычи пресных подземных вод в 2015 году составил 465,99 тыс.м<sup>3</sup>/сут., что составляет 4% от прогнозных ресурсов и 24,2% от утвержденных запасов. На хозяйственно-питьевое водоснабжение используется 280,08 тыс.м<sup>3</sup>/сут. (60%), на орошение и сельхозводоснабжение 103,6238 тыс.м<sup>3</sup>/сут. (22,2%), на технические нужды 80,9450 тыс.м<sup>3</sup>/сут. (17,4%), 1,3378 тыс.м<sup>3</sup>/сут. (0,3%) приходятся на прочее нужды [3].

Подземные воды представляют собой ценнейшее полезное ископаемое, широко распространённое на территории края. Однако ряд районов центральной и западной части края практически не имеют запасов подземных вод с оптимальным солевым составом. Использование подземной воды с высоким содержанием солей приводит к зарастанию трубопроводов и запорной арматуры, снижению КПД нагревательных элементов и скорому выходу их из строя, снижает качество продукции и, что наиболее важно, негативно влияет на организм человека.

В настоящее время для умягчения вод применяются реагентные, термические, электрохимические, ионообменные и мембранные методы.

При реагентном методе умягчения в воду вводят растворы карбонатов, оксалатов, и фосфатов различных солей. При этом увеличивается концентрация анионов, которые образуют малорастворимые соли с ионами жесткости. В ходе реакций происходит нейтрализация гидрокарбонатов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с образованием карбоната кальция и гидроксида магния. Данный способ используется при высокой карбонатной и низкой некарбонатной жесткости воды, когда требуется одновременное снижение жесткости и щелочности. Недостатками метода являются высокий расход реагентов, увеличение рН очищаемой воды, необходимость утилизации шламов, необходимость в тщательном контроле параметров работы установки (температура, величина рН, доза реагента, исходная мутность и т.д.) [4].

Термический метод основан на смещении углекислотного равновесия при нагревании воды в сторону образования нерастворимого карбоната кальция с последующей фильтрацией или отстаиванием. Данный метод применяется в тех случаях, когда не требуется глубокого умягчения воды и при содержании в исходной воде в основном гидрокарбоната кальция, так как образование гидроксида магния и выпадение его в осадок происходит очень медленно.

Наличие органических веществ в исходной воде замедляет процесс кристаллизации и выпадения осадка, что снижает эффективность термического способа. Основным недостатком термического метода являются большие энергетические затраты, что ограничивает область его применения [5].

Электрохимическая очистка воды основана на процессе электролиза, сущность которого заключается в использовании электрической энергии для окисления и восстановления ионов находящихся в воде. Процесс электролиза протекает на поверхности электродов, которые погружены в очищаемую воду. Достоинством данного метода является возможность извлечения из воды ценных продуктов при относительно простой автоматизированной технологической схеме очистки, без использования химических реагентов. Недостатки – большой расход электроэнергии и металла (при использовании растворимых электродов), загрязнение поверхности электродов, что требует их очистки [6].

Для умягчения воды также могут быть использованы мембранный метод, ионный обмен и магнитная обработка, которые могут быть отнесены к физико-химическим методам. Физико-химические методы применяются как самостоятельно, так и в сочетании с механическими и химическими методами. При этом в настоящее время наиболее распространенными методами умягчения воды является ионообменный и мембранный методы. Применение мембранного метода и ионного обмена позволяют достигнуть глубокой и стабильной степени очистки [7].

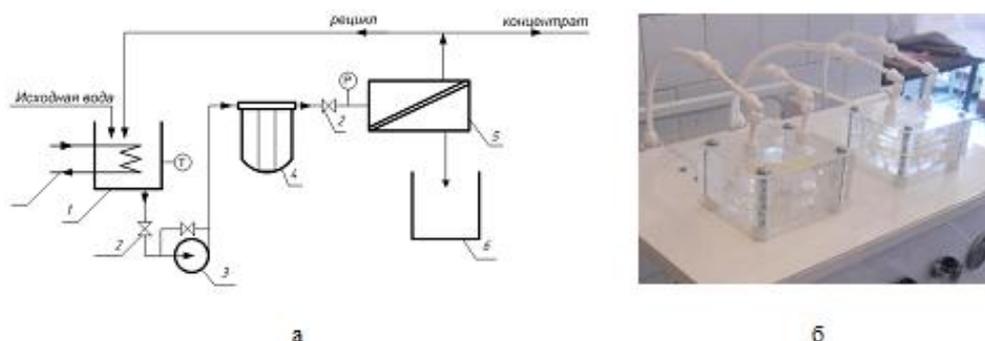
Сущность ионообменного метода заключается в процессе взаимодействия раствора с твердым веществом – ионитом, обладающим способностью обменивать ионы, содержащиеся в нем, на ионы, присутствующие в растворе. К достоинствам метода можно отнести возможность извлечения веществ из многокомпонентных смесей, высокая эффективность, особенно при очистке вод с невысокими концентрациями солей. Недостатками являются большой расход реагентов на регенерацию ионообменных смол, образование элюатов и необходимость их последующей утилизации, высокий расход воды на собственные нужды, высокая стоимость ионообменных смол, значительная зависимость эксплуатационных расходов от минерализации исходной воды, ограничивающая область применения данного метода [6].

Мембранный метод разделения заключается в пропускании исходного раствора через полупроницаемую перегородку - мембрану. В результате происходит задерживание частиц с размерами большими, чем размер пор, в то время как растворитель, имеющий частицы меньшего размера, способен проходить через поры мембраны. Среди мембранных методов разделения жидких систем широкое распространение получили обратный осмос (ОО), нанофильтрация (НФ), ультрафильтрация (УФ) и микрофильтрация (МФ). Разделяющая способность методов зависит от размера пор, соответственно различают ОО (<0,001 мкм), НФ (0,01-0,001 мкм), УФ (0,1-0,01 мкм) и МФ (0,1-10 мкм). Массоперенос через мембрану осуществляется под действием движущей силы, в качестве которой может выступать: разность давлений (баромембранные процессы), концентраций (диффузионные процессы), температур (термомембранные процессы) и электрических потенциалов (электромембранные). Для умягчения солоноватых вод преимущественно используют баромембранные методы ОО и НФ. Для баромембранного метода умягчения можно отметить следующие преимущества: высокое качество фильтрата, стабильность очистки, низкие энергетические затраты, может легко сочетаться с другими методами разделения, возможность сброса концентрата в канализацию без дополнительной обработки. Кроме достоинств мембранных процессов, следует отметить и их недостатки: чувствительность к загрязнению поверхности мембраны, чувствительность к сильным окислителям, наличие которых может вызвать разрушение материала мембраны, необходимость создания более высоких давлений, высокая стоимость мембранных модулей [7,8].

При этом нанофильтрация выделяется среди прочих баромембранных методов. В сравнении с ультрафильтрацией достигается высокая степень очистки от солей жесткости, снижение щелочности и солесодержания, при этом в сравнении с обратным осмосом

наблюдается высокая проницаемость при более низких рабочих давлениях (7-16 атм). Недостатком НФ является низкая степень задержания одновалентных ионов, так при селективности к  $MgSO_4$  на уровне 98-99% селективность по  $NaCl$  для различных нанофильтрационных мембран составляет от 20 до 70%. Проведенный анализ данных показал, что НФ является оптимальным методом для умягчения подземных вод Алтайского края. В связи, с чем дальнейшая работа была направлена на изучение процесса НФ для умягчения подземных вод Алтайского края. Для исследований была выбрана нанофильтрационная мембрана марки ОПМН-П из полисульфона (производства ООО «Владипор», г. Владимир, Россия) [9].

Была спроектирована и собрана экспериментальная лабораторная мембранная установка для исследования процессов разделения мембранными методами (рисунок 1). Данная установка включает в себя насос, мембранный модуль, механический фильтр, емкости для сбора фильтра и концентрата. Установка оснащена датчиком и измерителем для контроля температуры, ротаметрами для контроля над расходами исходной воды, рецикла и концентрата. Давление и расход регулируется с помощью вентиля, измерение расхода пермеата осуществляется в ручную с помощью мерной колбы. Установка позволяет исследовать процесс разделения на различных мембранах (УФ, НФ, ОО в виде листа, трубок или рулонов).



1 – емкость исходной воды; 2 – вентиль; 3 – центробежный насос; 4 – механический фильтр; 5 – мембранный модуль (ячейка); 6 – емкость для сбора фильтрата; 7 – холодильник

Рисунок 1-Принципиальная технологическая схема лабораторной установки (а) и внешний вид мембранных ячеек (б)

Наиболее важными характеристиками мембранного процесса являются проницаемость ( $G$ ) и селективность ( $\phi$ ), которые характеризуют производительность мембраны и качество очистки. Первоначально были определены зависимости проницаемости и селективности от температуры и давления. Исследования проводились при давлениях от 0,2 до 0,8 МПа и температурах от 11,0°C до 35°C. Полученные зависимости проницаемости от температуры и давления имеют линейный характер, при этом наблюдается увеличение проницаемости с ростом температуры и давления. Дальнейшие эксперименты проводились при давлении 6 МПа и температурах от 11,3°C до 22,1°C. Для экспериментов использовались природные подземные воды и модельные растворы сульфата магния и хлорида кальция, взятых в различных концентрациях и соотношениях.

Результаты исследований зависимости проницаемости от времени представлены на рисунке 2 ( $t = 21,0^\circ C$ ). Из рисунка видно, что проницаемость зависит не только от исходного солесодержания, но и от соотношения солей. Так при увеличении содержания  $MgSO_4$  относительно  $CaCl_2$  наблюдается снижение проницаемости при одинаковом общем солесодержании. При этом проницаемость мембран на протяжении эксперимента для всех концентраций не снижалась, что свидетельствует о том, что времени эксперимента было не достаточно, для оценки скорости снижения проницаемости от состава исходной воды. В связи, с чем дальнейшие исследования проводились более длительное время. Эффективность очистки во всех экспериментах приведенных на рисунке 2 колебалась от 88 до 95%, и не

позволяла однозначно определить зависимость селективности от изменения общей жесткости и соотношения солей.

На рисунке 3 представлены результаты исследований, которые проводились на подземной воде Барнаульского месторождения подземных вод с исходной концентрацией 7 мг-экв/л.

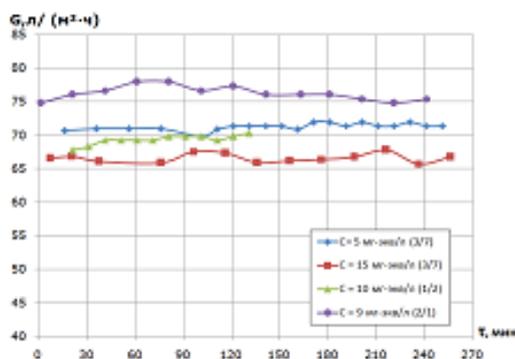


Рисунок 2 – Зависимость проницаемости (G) от времени (τ) при различных концентрациях и соотношениях солей (Ca/Mg)

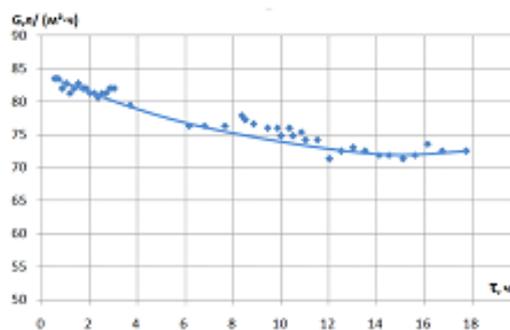


Рисунок 3 – Зависимость проницаемости (G) от времени (τ) при очистке подземной воды Барнаульского месторождения

Как видно из рисунка 3, при проведении эксперимента, в первые 12 часов наблюдалось снижение проницаемости, однако в дальнейшем она не менялась. Это можно объяснить присутствием в исходной воде железа и других примесей, которые в процессе эксперимента постепенно удалялись из циркулирующей воды механическим фильтром (1 мкм). Селективность оставалась постоянной на всем протяжении эксперимента и составляет 96%. Следует отметить, что начальная проницаемость мембраны при умягчении природной воды (рисунок 3) оказалась выше проницаемости при очистке модельного раствора с аналогичным показателем общей жесткости, что объясняется преобладанием ионов кальция.

Далее были проведены исследования по очистке воды Заринского месторождения с исходной концентрацией 6 мг-экв/л (рисунок 4).

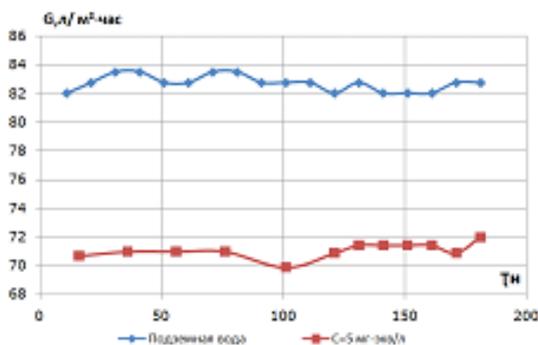


Рисунок 4 – Зависимость проницаемости (G) от времени (τ) при очистке подземной воды Заринского месторождения и модельного раствора

Исследование также показало более высокую проницаемость мембраны при очистке природной подземной воды по сравнению с аналогичным по общей жесткости модельным раствором. Предположительно солевой состав природной подземной воды отличается от принятого нами модельного раствора а увеличение проницаемости объясняется преобладанием ионов кальция.

В ходе проделанной работы было установлено, что нанофильтрация является эффективным методом умягчения подземных вод Алтайского края. При этом проектирование мембранной установки умягчения должно осуществляться под конкретный состав исходной воды в связи со значительной зависимостью проницаемости от соотношения солей. Также необходимо осуществлять предварительное обезжелезивание

исходной воды, так как соединения железа оказывают значительное влияние на проницаемость мембран.

#### Список литературы

1. СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.-Москва: 2002.-36с.
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2014 году».
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей в Алтайском крае в 2015 году».-Барнаул, 2016. -167 с.
4. Фрог, Б.Н. Водоподготовка: Учебное пособие для вузов: - М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов,2014. 512 с.
5. Лифшиц, О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок. – М.: Энергия, 1976. – 288
6. Кульский, Л.А. Технология очистки природных вод / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – 2-е изд., перераб. и доп.– К.: Вишашк. Головное изд-во, 1986.– 352 с.
7. Комарова, Л.Ф. Инженерные методы защиты окружающей среды: Учебное пособие. / Л.Ф. Комарова, Л.А. Кормина. – Барнаул: ГИПП Алтай, 2000. – 391 с.
8. Орлов Н.С. Ультра- и микрофильтрация. Теоретические основы
9. Физико-химические основы мембранных процессов. Учебное пособие /Н.Е. Панова, А.Г. Шлейкин .-Санкт-Петербург, 2009.-94
10. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. – М.:ДеЛи плюс, 2013. -680с.

### ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД АЛТАЙСКОГО КРАЯ МЕТОДОМ «СУХОЙ» ФИЛЬТРАЦИИ.

Алейникова С.Е.– студент , Чигаев И.Г. – к.т.н.

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Алтайский край обладает значительными запасами, как поверхностных водных ресурсов, так и подземных. В состав поверхностных вод входят: речная сеть, общей протяженностью 51004 км; озера, общей площадью 2,71 тыс. км<sup>2</sup>; болота и заболоченные земли, площадью 3747 км<sup>2</sup>. Запасы подземных вод составляют 19 км<sup>3</sup>, в том числе пресных – 10 км<sup>3</sup> [1,2].

Большинство населенных пунктов края, исходя из их географического расположения, не имеют возможности использовать поверхностные воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Для этого они вынуждены прибегать к использованию воды подземных источников. Так, на территории края эксплуатируется около 105 тыс. водозаборных скважин. В полной мере обеспеченными запасами пресных подземных вод являются города Барнаул, Бийск, Новоалтайск, Славгород, Рубцовск, а также большинство населенных пунктов Кулундинского района [3]. Запасы пресной воды скудны в таких районах края как: Баевский, Завьяловский, Локтевский, Мамонтовский и др., вследствие чего возникает необходимость строительства групповых водопроводов или опреснение подземных вод [2,3].

Наиболее крупные города-потребители подземных вод: Барнаул – 63,39 тыс. м<sup>3</sup>/сут; Бийск – 46,03 тыс. м<sup>3</sup>/сут; Новоалтайск – 23,00 тыс. м<sup>3</sup>/сут; Славгород и Яровое – 15,70 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Наиболее крупные районы-потребители: Первомайский район – 16,56 тыс. м<sup>3</sup>/сут; Заринский район (с г. Заринск) – 15,93 тыс. м<sup>3</sup>/сут; Локтевский район (с г. Горняк) – 9,41 тыс. м<sup>3</sup>/сут; Павловский район – 13,15 тыс. м<sup>3</sup>/сут; Смоленский район (с г. Белокуриха) – 8,96 тыс. м<sup>3</sup>/сут; Ключевский район – 33,27 тыс. м<sup>3</sup>/сут; Немецкий национальный район – 38,52 тыс. м<sup>3</sup>/сут [4]. Подземные воды используются для хозяйственно-питьевого, производственно-технического, сельскохозяйственного водоснабжения и орошения земель. Использование

подземных вод по целевому назначению и их общее потребление для питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения представлено на рисунке 1 [5,6,7].

Качество подземных вод по химическим и физическим показателям довольно разнообразно и зависит от большого количества факторов.

Качественный состав воды, имеющейся на территории края, используемой для питьевых целей, зачастую не соответствует нормативным показателям. Основными причинами этого являются различные природные факторы и чаще связано с выносом солей из осадочных пород, выщелачиванием продуктов выветривания горных пород и антропогенными факторами. Высокий износ водопроводных сетей; деятельность человека (сброс неочищенных стоков промышленных предприятий, свалки и места захоронения отходов, загрязненный сельскохозяйственный и бытовой сток; бесхозные не законсервированные скважины), также являются причиной загрязнения подземных вод. Анализ исследований подземных вод, проводящихся специалистами Алтайского государственного аграрного университета (АГАУ), Института водных и экологических проблем (ИВЭП) СО РАН, ОАО «Алтайская гидрогеологическая экспедиция», показывает, что в пробах подземных вод питьевого назначения многих районов (Рубцовский, Локтевский, Змеиногорский и др. районах) содержится значительное количество соединений марганца. В подземных водах Зонального, Смоленского, Рубцовского, Советского, Краснощековского, Кытмановского, Тогульского районов наблюдается повышенное содержание соединений железа (от 0,7-2,0 мг/л при ПДК - 0,3 мг/л). В то время в целом по краю содержание железа варьируется от 0,07 до 16,6 мг/л при преобладании значений 0,3-1,0 мг/л. Повышенное содержание железа придает воде неприятный металлический привкус, мутную буроватую окраску, способствует зарастанию водопроводных сетей и водоразборной арматуры, и что не менее важно, при продолжительном употреблении воды с повышенной концентрацией железа может привести к серьезным заболеваниям. Исходя из этого, использование подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения с повышенным содержанием железа не допустимо [4,6,8].



Рисунок 1 – Использование подземных вод по целевому назначению (а) и общее потребление подземных вод для целей питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения, тыс. м<sup>3</sup>/сут (б) на территории Алтайского края

Для обезжелезивания существует множество методов, разработанных как для поверхностных, так и подземных источников. Все существующие методы обезжелезивания можно разделить на две условные группы: реагентные и безреагентные. К реагентным методам обезжелезивания относят такие как: обработка окислителями (хлор, озон, перманганат калия) с последующим фильтрованием; известкование; ионообменные методы; фильтрование через модифицированную загрузку [9].

Наиболее распространенным методом обезжелезивания в настоящее время является фильтрование через модифицированную загрузку. Метод основан на использовании в качестве загрузки различных наполнителей, таких как дробленый пиролюзит, «черный песок», Вirm, и др., содержащих диоксид марганца (MnO<sub>2</sub>). В присутствии кислорода воздуха проходя через фильтрующую загрузку двухвалентное железо (Fe<sup>2+</sup>) содержащееся в

исходной воде изменяет свое валентное состояние и переходит в трехвалентный гидроксид железа ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), образуя при этом на поверхности загрузки пленку. Применение данного метода имеет свои недостатки: является неэффективным в случае появления любых форм органического железа, так как органическая пленка, образованная с течением времени на поверхности загрузки не позволяет воде контактировать с катализатором (диоксидом марганца); содержание железа в воде не должно превышать 10 – 15 мг/л; присутствие марганца в воде также значительно ухудшает процесс обезжелезивания [10].

К безреагентным методам относятся: упрощенная аэрация с последующей фильтрацией, усиленная (глубокая) аэрация с последующей фильтрацией или отстаиванием; осаждение в подземных условиях с предварительной подачей в пласт аэрированной воды или воздуха; фильтрования через загрузку с пленкой из железобактерий; электрохимический метод; [9].

Метод упрощенной аэрации с последующей фильтрацией имеет немалую популярность в наше время и достаточно активно применяется. При осуществлении метода упрощенной аэрации с последующей фильтрацией на первом этапе вода обогащается кислородом воздуха, при этом избавляясь от  $\text{CO}_2$ , присутствующей в исходной воде, вследствие чего создаются условия для осуществления процесса окисления  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  непосредственно на поверхности фильтрующей загрузки. В качестве загрузки можно использовать различные материалы, такие как песок, керамзит, антрацит, полистирол и др. Вода, проходя через зернистый слой образует на его поверхности пленку, состоящую из соединений гидроксидов двух и трехвалентного железа. Процесс протекает тем интенсивнее, чем больше становится каталитическая пленка. Критериями для эффективной работы метода являются: содержание железа до 10 мг/л (при содержании  $\text{Fe}^{2+}$  - не менее 70%);  $\text{pH} \geq 6,8$ ; щелочность  $> (1 + \text{Fe}^{2+} / 28)$  ммоль/л; содержание  $\text{H}_2\text{S} \leq 2$  мг/л; перманганатная окисляемость  $\leq (0,15 \cdot \text{Fe}^{2+} + 3)$  мгО/л. При этом аэрация может быть осуществлена двумя способами: 1) напорным, когда подача воздуха в трубопровод осуществляется под давлением; недостатком данного способа является необходимость в установке более дорогого оборудования; 2) безнапорным, когда излив воды осуществляется с небольшой высоты в емкость; недостатком этого метода являются большие габариты системы обезжелезивания и необходимость установки повысительного насоса [10,11,12].

Также к безреагентным методам обезжелезивания относят и метод «сухой» фильтрации. Сущность процесса довольно проста и заключается в фильтровании воздушно-водной эмульсии через так называемую «сухую» (незатопленную) зернистую загрузку посредством образования над ней вакуума или нагнетания больших количеств воздуха. При этом движение смеси в аппарате осуществляется турбулентно в обоих случаях, способствуя большему контакту воды с поверхностью загрузки. В качестве загрузки можно использовать различные инертные материалы. Смесь, проходя через загрузку, образует адсорбционно-каталитическую пленку, повышая эффективность процесса обезжелезивания. Важной особенностью процесса является образование на поверхности загрузки обезвоженной пленки, состоящей из магнетита ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), сидерита ( $\text{FeCO}_3$ ), гетита ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) и гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), имеющих плотную структуру и объем много меньший (в 4-5 раз) чем  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , образующейся на поверхности загрузки как при упрощенной аэрации. В результате этого потери прироста напора малы в рамках осуществления данного процесса [9,10,11].

Простота оборудования, эксплуатации, обслуживания и достаточная степень очистки воды делают этот метод довольно привлекательным для очистки воды от соединений железа, с учетом того, что содержание железа в подземных водах Алтайского края зачастую находится в пределах возможности применения данного метода. Еще одним достоинством «сухой» фильтрации можно назвать минимальный период «зарядки» загрузки и отсутствие необходимости в ее частой промывке, иными словами фильтроцикл достаточно продолжительный (от нескольких месяцев до года и более) [10,13].

Процесс сухой фильтрации может быть осуществлен по схемам, приведенным на рисунке 2 и 3. При осуществлении процесса напорным способом (рисунок 2) по трубопроводу 1 исходная вода поступает в фильтрационную колонну 2, туда же нагнетается

воздух посредством воздуходувки 3, затем проходя через зернистую загрузку, вода очищается от примесей железа, после чего поступает потребителю по трубопроводу 5, а сброс воздуха из фильтрационного аппарата осуществляется по трубопроводу 4. Аналогично процесс осуществляется безнапорным методом (рисунок 3). По трубопроводу 1 исходная вода поступает в фильтрационную колонну 2, куда одновременно с помощью газодувки 3 подается воздух, после очистки от железа вода из колонны направляется насосом 5 в фильтр механической очистки 6, далее очищенная вода отправляется к потребителю по трубопроводу 7. Сброс воздуха в этом случае осуществляют так же по трубопроводу 4.

Изучив проблему и пути ее решения, в дальнейшем планируется проведение исследований по обезжелезиванию воды из подземных источников, так и модельных растворов методом «сухой» фильтрации, с целью экспериментального подтверждения его достоинств, выявления недостатков и определение перспективности использования для очистки подземных вод Алтайского края.

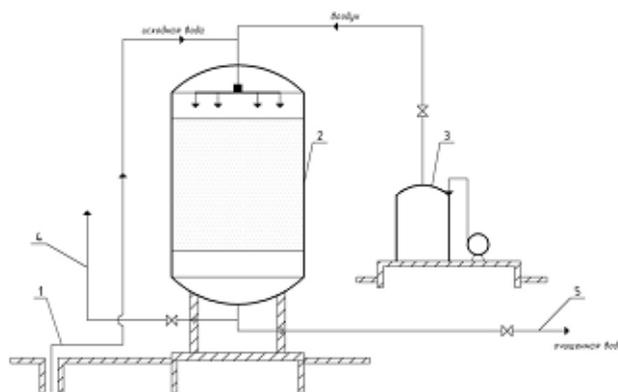


Рисунок 2 – Принципиальная схема процесса «сухой» фильтрации в напорном исполнении (описание по тексту)

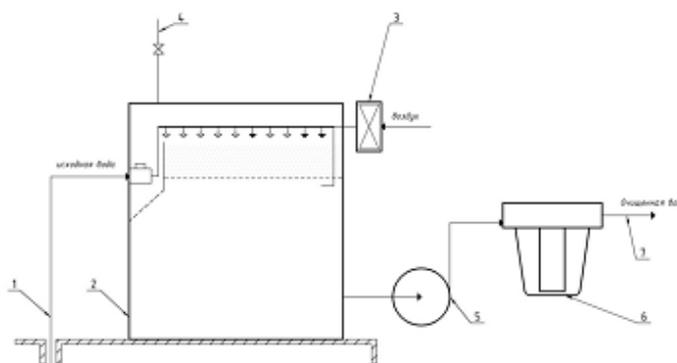


Рисунок 3 – Принципиальная схема процесса «сухой» фильтрации в безнапорном исполнении (описание по тексту)

#### Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2012 году» [Текст]. Москва, 2014. – 483 с.
2. Алферова Л.И. Оценка водно-ресурсного потенциала некоторых территорий сибирского региона и проблема питьевого водоснабжения населения на фоне их водохозяйственной деятельности [Текст] / Л.И. Алферова, В.В. Дзюбо // Вестник ТГАСУ. – 2007. - №1. – С. 165-183.

3. Заносова В.И., Подземные воды алтайского края. Проблемы и перспективы использования. Вестник Алтайского государственного аграрного университета, № 4 (том 12), 2003, стр. 27
4. Сомин, В.А. Экологически безопасное водопользование с применением технологических решений на основе новых сорбционных материалов (на примере Алтайского края): дисс. док. техн. наук : 25.00.27 / Сомин Владимир Александрович. – Барнаул, 2015. – 265 с.
5. Информационный бюллетень о состоянии водных объектов... отдела водных ресурсов по Алтайскому краю Верхне-Обского бассейнового водного управления за 2014 год. Барнаул, 2015.
6. Государственный доклад «О состоянии и охране окружающей среды в Алтайском крае в 2015 году» [Текст]. – Барнаул, 2016. – 167 с.
7. Доклад «О санитарно-эпидемиологической обстановке в Алтайском крае в 2009 году» [Текст]. – Барнаул, 2010 г. – 326 с.
8. Заносова, В.И. Водно-ресурсный потенциал Западно-Сибирского региона и его роль в устойчивом развитии мелиоративно-водохозяйственных систем АПК (на примере Алтайского края): автореферат дисс. док. с.-х. наук : 06.01.02 / Заносова Валентина Ивановна. – Барнаул, 2011. – 36 с.
9. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод [Текст] / Г.И. Николадзе – Москва: Стройиздат, 1987. – 240 с.
10. Николадзе Г. И. Технология очистки природных вод [Текст] / Г.И. Николадзе – Москва: Высшая школа, 1987. – 479 с.
11. Водоподготовка: Справочник. / Под ред. Беликова С.Е. - Москва: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
12. СП 31.13330.2012 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 2.04.02-84 (с Изменениями N 1, 2).
13. СанПиН 2.1.2580 – 10 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Изменение N 2 к СанПиН 2.1.4.1074 – 01.

## НАИЛУЧШИЕ ДОСТУПНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЯ

Шевченко Е.С. – студент, Бельдеева Л.Н. – к.т.н., доцент

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Поскольку алюминиевая промышленность является источником выделения в атмосферу загрязняющих веществ, особенно актуальными в настоящее время являются вопросы обеспечения экологической безопасности производства алюминия. В связи с этим в алюминиевой отрасли, в том числе при переплаве отходов алюминия встает вопрос не только о применении наиболее экономически малозатратных технологий получения алюминия, но и технологий, которые отвечали бы современным требованиям по охране окружающей среды.

В 2014 г. в Российской Федерации был принят Федеральный закон от 21.07.2014 № 219-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон "Об охране окружающей среды" и отдельные законодательные акты Российской Федерации», который вносит принципиальные изменения в природоохранное законодательство, в том числе изменяются подходы к государственному регулированию в области охраны окружающей среды. Нововведением природоохранного законодательства является применение наилучших доступных технологий (НДТ), и оно направлено на комплексное предотвращение или минимизацию негативного воздействия на окружающую среду.

Внедрение принципа наилучших доступных технологий позволяет улучшить экологическую ситуацию, обновить основные фонды, создать энергоэффективные производственные мощности, решить задачи импортозамещения и повышения

конкурентоспособности и увеличить количество высокопроизводительных рабочих мест. НДТ представляет собой самый лучший из существующих процессов производства того или иного вида продукции с минимальным объемом образования отходов.

Основной идеей внедрения наилучших доступных технологий является создание дополнительного спроса со стороны промышленности на конкурентоспособное отечественное оборудование для производства.

Принцип применения наилучших доступных технологий взят за основу нормирования экологически опасных предприятий в большинстве стран мира. Понятие технологии включает и применяет технологию и способ, с использованием которого осуществляется проектирование, строительство и эксплуатация и вывод из эксплуатации объектов. К доступным относятся те технологии, которые разработаны в масштабах, позволяющих реализацию в соответствующем секторе промышленности с учётом экономических и технических условий, а наилучшие означает наиболее эффективные для достижения высокого общего уровня защиты окружающей среды в целом. Использование НДТ дает хозяйствующим субъектам право воспользоваться мерами государственного экономического стимулирования, в частности при исчислении платы за негативное воздействие на окружающую среду.

Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство алюминия введен ИТС 11-2016 в действие 1 января 2017 года.

Справочник содержит описание применяемых при производстве алюминия технологических процессов, оборудования, технических способов, методов, в том числе позволяющих снизить негативное воздействие на окружающую среду, водопотребление, повысить энергоэффективность, ресурсосбережение. Среди описанных технологических процессов, оборудования, технических способов, методов определены решения, являющиеся наилучшими доступными технологиями (НДТ). Для НДТ в справочнике установлены соответствующие ей технологические показатели. Он разработан на основе справочника Европейского союза по наилучшим доступным технологиям "Наилучшие доступные технологии (НДТ). Справочный документ для промышленности цветных металлов" (Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries) с учетом особенностей производства алюминия в Российской Федерации.

Справочник содержит информацию:

- об области его применения;
- об отрасли алюминиевой промышленности в Российской Федерации;
- о технологических процессах, применяемых в настоящее время в алюминиевой промышленности в Российской Федерации;
- о текущих уровнях эмиссий в окружающую среду на предприятиях алюминиевой промышленности в Российской Федерации;
- о наилучших доступных технологиях в алюминиевой промышленности Российской Федерации;
- о перспективных технологиях.

Справочник также распространяется на процессы, связанные с основными видами деятельности, которые могут оказать влияние на объемы эмиссий или масштабы загрязнения окружающей среды:

- производственные процессы;
- методы предотвращения и сокращения эмиссий и образования отходов.

Справочник не распространяется на:

- деятельность, связанную с добычей и обогащением руд цветных металлов;
- переработку отходов алюминиевой промышленности и производство вторичного алюминия из лома алюминиевых изделий;
- блоки вспомогательных и подсобных производств (ремонтные, автотранспортные, железнодорожные, монтажные и т.п.);

– вопросы, касающиеся исключительно обеспечения промышленной безопасности или охраны труда.

#### Список литературы

1. ГОСТ Р 54097-2010 Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Методология идентификации
2. ИТС 11-2016 Производство алюминия
3. Карелов С.В., Белик И.С., Стародубец Н.В. Экологический потенциал наилучших доступных технологий // Экономика региона. 2012. №4. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/ekologicheskiy-potentsial-nailuchshih-dostupnyh-tehnologiy> (дата обращения: 17.04.2017).
4. Кобцева Н. Ю. Экологическое нормирование. Наилучшие доступные технологии (НДТ) // Успехи в химии и химической технологии. 2011. №10 (126). URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/ekologicheskoe-normirovanie-nailuchshie-dostupnye-tehnologii-ndt> (дата обращения: 17.04.2017).