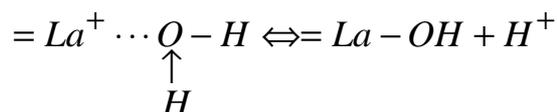


уменьшением радиуса катиона от La к Yb увеличивается однородность поверхности с общим уменьшением основности. Наиболее характерным для всех исследуемых образцов является наличие основных центров с  $pK_a$  12.80 и 13.55.

Согласно современным представлениям о природе активных центров, кислотно-основные свойства поверхности оксидов РЗЭ определяются наличием активных центров – электронно-акцепторных кислот Льюиса (не полностью координированных атомов металла) и брэнстодовских кислотных центров (ОН-групп), то есть поверхностной реакцией:



Возникновение адсорбционных центров различной природы и силы связано с присутствием в структуре оксидов полиэдров определенного строения, состава и симметрии.

### СНИЖЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Пестриков С.В.,

Сапожникова Е.Н., Красногорская Н.Н.  
Уфимский государственный авиационный  
технический университет,  
Уфа

Ухудшение состояния природной среды происходит под воздействием выбросов вредных веществ промышленностью в воздух, воду и почву. Гальваническое производство играет значительную роль в антропогенном воздействии на живую природу. Действующие в стране 5000 цехов и участков построены по одной технологии и решают только задачу нанесения покрытий или обработки поверхности металла, практически не учитывая процессов удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод, утилизации гальванических отходов и защиты окружающей среды.

**Таблица 1.** Характеристика сточных вод цехов гальванопокрытий

№ п/п	Показатели	Промывные воды		Отработанные растворы	
		Состав	ЭО	Состав	ЭО
1	pH	3-11	-	3-11	-
2	Механические примеси, г/л	≤0,05	-	≤0,3	-
3	Нефтепродукты, г/л	≤0,002	-	≤0,05	-
4	Общее солесодержание, г/л	0,5-1,0	-	10-300	-
5	Железо, г/л	0,02-0,2	$(0,2-2) \cdot 10^3$	40-80	$(0,4-0,8) \cdot 10^6$
6	Хром (VI), г/л	0,01-0,08	$(0,5-4) \cdot 10^3$	50-250	$(0,3-1,3) \cdot 10^7$
7	Медь, г/л	0,01-0,05	$(1-5) \cdot 10^4$	10-150	$(1-5) \cdot 10^7$
8	Никель, г/л	0,01-0,05	$(1-5) \cdot 10^3$	50-200	$(0,5-2) \cdot 10^7$
9	Цинк, г/л	0,01-0,06	$(1-6) \cdot 10^3$	10-100	$(0,1-1) \cdot 10^7$
10	Кадмий, г/л	0,005-0,03	$(1-6) \cdot 10^3$	5-50	$(0,1-1) \cdot 10^7$
11	Цианиды, г/л	0,01-0,06	$(0,2-1,2) \cdot 10^3$	10-150	$(0,2-3) \cdot 10^6$
12	ИТОГО	-	$(0,1-0,7) \cdot 10^3$	-	$(0,2-1,1) \cdot 10^8$

Сточные воды гальванического производства делят на следующие группы: кислотно-щелочные, хромсодержащие и циансодержащие. В процессе гальванического производства сточные воды разделяются на промывные и отработанные концентрированные растворы гальванических ванн. Их характеристики для типичного гальванического цеха крупного машиностроительного предприятия приведены в таблице.

В настоящее время существует способ количественной оценки экологической опасности растворов, содержащих токсичные вещества:

$$ЭО = \frac{C_0}{ПДК_{р.х.}},$$

где  $C_0$  – концентрация данного вещества в растворе, мг/л;

$ПДК_{р.х.}$  – предельно допустимая концентрация вещества в воде рыбохозяйственных водоемов.

Показатель ЭО характеризует кратность превышения концентрации токсичного вещества в растворе над его ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов, т.е. ту степень разбавления сточных вод чистой водой, не содержащей тяжелых металлов, при которой достигаются требования ПДК<sub>р.х.</sub>. Приведенные в таблице результаты расчета экологической опасности сточных вод гальванического цеха, показывают, что промывные воды должны быть разбавлены в  $10^5$  раз, а отработанные растворы – в  $10^8$  раз, что практически нереально. Кроме того, анализ показателей экологической опасности, рассчитанных по содержанию тяжелых металлов в сточных водах ряда гальванических предприятий г.Уфы, сбрасываемых в городскую канализацию на протяжении последних 9 лет, также показал, что необходимая кратность разбавления для соответ-

ствия требованиям ПДК<sub>р.х.</sub> достигает нескольких сотен. Этот результат свидетельствует о низкой эффективности существующих технологий очистки сточных вод гальванического производства.

Наиболее распространенной технологией удаления ионов тяжелых металлов является их удаление в форме гидроксидов (или основных солей) обработкой сточных вод гидроксидами натрия или кальция.

В данной работе на основе анализа большого массива отечественных и зарубежных данных и экспериментальных исследований была оценена эффективность двух методов очистки сточных вод, которые могут являться альтернативой существующей технологии. Оба метода являются реагентными и могут быть пущены в эксплуатацию после реконструкции существующей гидроксидной очистки сточных вод, т.е. не требуется строительства новых очистных сооружений, что существенно снижает затраты на внедрение.

Одним из исследованных методов является, так называемый, усовершенствованный гидроксидный метод, который подразумевает собой отдельное обезвреживание цианосодержащего стока с помощью гипохлорита кальция в щелочной среде (рН контролируется добавлением извести). Обезвреженный цианосодержащий сток смешивается с кислотнo-щелочным и хромсодержащим, предварительно прошедшим процесс обезвреживания хроматов. В объединенный сток добавляется известь для осаждения тяжелых металлов в форме гидроксидов.

Другим изучаемым методом является сульфидно-гидроксидный метод, основанный на осаждении сульфидом натрия, что устраняет недостатки метода осаждения биогенным сероводородом (необходимость в герметизации технологического оборудования и улавливании избытка сероводорода, доочистки сточных вод озонированием для обезвреживания сульфид-ионов), привлекающего большое внимание в последнее время. Анализ экспериментальных рН-метрических кривых сульфидного осаждения показал, что процесс осаждения сульфидов практически заканчивается при рН 8,5. Чтобы исключить необходимость в обезвреживании избытка сульфид-ионов целесообразно осуществлять процесс осаждения не при стехиометрическом количестве сульфид-ионов ( $S^2/M = 1$ ), а при меньшем, например, при  $S^2/M = 0,8 \div 0,9$ , а необходимое значение рН = 8,5 может быть достигнуто добавлением гидроксида натрия. Поэтому, разрабатываемый процесс носит название сульфидно-гидроксидного метода. Отличие его технологической схемы от схемы усовершенствованного гидроксидного метода заключается лишь в замене узла гидроксидного осаждения узлом сульфидно-гидроксидного осаждения, в котором происходит добавление не только щелочи, но и сульфида натрия.

Анализ эффективности обоих методов показал, что как с помощью усовершенствованной схемы гидроксидного осаждения, так и с помощью сульфидно-гидроксидного метода не удается достигнуть норм ПДК для рыбохозяйственных водоемов по всем металлам, кроме железа; для водоемов хозяйственно-питьевого водопользования значения ПДК<sub>хлв</sub> достигнуты для всех металлов, кроме никеля и кадмия.

В качестве доочистки до норм ПДК<sub>р.х.</sub> предлагается адсорбционный метод. Ряд экспериментальных исследований показал - одним из наиболее предпочтительных адсорбентов ионов тяжелых металлов является гидроксид железа (III), с высокой удельной поверхностью, что достигается при использовании его во момент образования.

Из трех методов получения гидроксида железа как адсорбента, известны в настоящее время в практике очистки сточных вод, ферритизационного, электрокоагуляционного и гальванокоагуляционного наиболее благоприятные условия получения адсорбционно-активного железа (III) реализуются в последнем. При гальванокоагуляционной очистке очищаемую воду пропускают через железные стружки, смешанные с коксом в соотношении 4:1 или с медной стружкой в соотношении 2,5:1. В результате контакта железо-кокс или железо-медь образуется гальванопара, в которой железо является анодом. За счет разности потенциалов железо переходит в раствор без наложения тока от внешнего источника. Гальваногенерированный оксигидрат железа, представляющий собой смесь рентгеноаморфной и кристаллических фаз, состоит из двух модификаций гидроксида железа (III) и гетита с преимущественным преобладанием гидролепидокрокита. Осаждение металлов из растворов в основном происходит вследствие гидролитического осаждения и сорбции на оксигидрате железа.

Таким образом, для доочистки сточных вод можно использовать гальванокоагулятор небольшой производительности, т.к. он будет исполнять лишь роль поставщика гальваногенерированного сорбента в раствор воды, подвергаемой очистке. Так, для гальванического производства с расходом воды 25 м<sup>3</sup>/ч вполне достаточно гальванокоагулятора с производительностью по воде 5 м<sup>3</sup>/ч. Через такой гальванокоагулятор проходит всего 1/5 часть очищаемого стока, которая смешивается с остальным стоком в отдельной емкости (необходимо иметь 2 емкости, работающие попеременно), где при рН 9 происходит дальнейшая адсорбция ионов тяжелых металлов.

Анализ эффективности показал, что после адсорбции на гальваногенерированном гидроксиде железа степень очистки от ионов тяжелых металлов до норм ПДК<sub>р.х.</sub> возможна для всех металлов в случае предварительной очистки гидроксидным методом с отдельным обезвреживанием цианистого стока. Для сточных вод, предварительно очищенных сульфидно-гидроксидным методом, нормы ПДК<sub>р.х.</sub> не достигаются для цинка. Т.е. предложенный в настоящей работе адсорбционный метод доочистки сточных вод достаточно эффективен и приводит к получению относительно небольшого количества шлама (гидроксида железа) со степенью загрязнения тяжелыми металлами на уровне 0,9 % масс.

Достигнутая в настоящей работе высокая степень очистки воды от тяжелых металлов дает возможность сброса воды в систему канализации без нанесения какого-либо ущерба окружающей среде. В то же время это открывает возможность использования воды непосредственно на предприятии, что снижает потребление питьевой воды. Очищенная вода может быть использована для приготовления смазочно-

охлаждающих жидкостей, использована на противопожарные нужды, для мойки оборудования, полов, первичной промывки деталей после нанесения гальванопокрытий, а также при приготовлении технологических растворов травления и обезжиривания сталей, малочувствительных к избыточному содержанию  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$  - ионов.

Что касается утилизации образующихся шламов, следует прежде всего отметить недостаточный опыт утилизации сульфидных шламов. Гидроксидный шлам, образующийся после обезвреживания цианидов, который представлен главным образом гидроксидом кадмия (~75%), можно использовать на специализированных предприятиях по получению солей кадмия. Остальное количество гидроксидного шлама и железоокисный шлам могут быть переработаны как отдельно, так и совместно. При отдельной переработке гидроксидный шлам, обычно содержащий ~60% воды, должен быть высушен и может найти применение в качестве замены минерального порошка при производстве асфальтобетонных смесей для строительства дорог. Железоокисный шлам с небольшим количеством гидроксидов тяжелых металлов может быть использован для получения железоокисного пигмента желтого цвета. Гидроксидный шлам, смешанный с железоокисным шламом (влажность ~60%) является хорошей вспучивающей добавкой при производстве керамзита.

Таким образом, повышение эффективности очистки воды оптимизацией гидроксидного метода и адсорбцией на гидроксиде железа (III) снижает отрицательное воздействие на окружающую среду, уменьшает водопотребление и позволяет получить ряд продуктов, имеющих большое значение в промышленности.

### ОПТИМИЗАЦИЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЗАПРОСАХ РЕЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМ

Погодаев А.К., Муравейко А.Ю., Дятчина Д.В.

*Липецкий государственный  
технический университет,  
Липецк*

Существующие подходы оптимизации запросов предполагают инвариантную схему соединения таблиц [1]. Однако, в базах данных (БД) сложных структур при динамичном изменении объема таблиц ранее запланированные варианты операций соединения с течением времени могут оказаться не оптимальными в плане скорости их выполнения.

Время выполнения запроса можно представить в виде формулы:

$$t = \sum_{i=1}^n \left( [t_{откр\_i} + t_{закр\_i} + \frac{V_i * t_{блока}}{V_{блока}}] * x_i \right) + t_{соед},$$

где  $x_i=1$ , если  $i$ -ая таблица, принадлежит запросу; 0 – иначе;  $n$  – количество таблиц;  $V_{блока}$  – объем блока;

$V_i$  – объем  $i$ -й таблицы;  $t_{откр\_i}$  – время открытия  $i$ -й

таблицы;  $t_{закр\_i}$  – время закрытия  $i$ -й таблицы;  $t_{блока}$  – время чтения блока;  $t_{соед}$  – общее время выполнения операций соединения.

Для выбора оптимального маршрута соединения таблиц из нескольких семантически альтернативных, представим схему БД в виде графа, выполнив переход от таблиц к вершинам и от связей к дугам. Каждой вершине графа сопоставим нагрузку  $e_i$  – время доступа и чтения таблицы, каждой дуге сопоставим нагрузку  $p_j$  – время на соединение инцидентных ей таблиц. Таким образом, для выбора оптимального маршрута соединения необходимо решить задачу оптимизации на графе с нагруженными вершинами и дугами.

Задача оптимизации на графе состоит в выборе минимально нагруженного подграфа при условии, что результирующий подграф является связным:

$$f(G) = \sum_{i=1}^n x_i * e_i + \sum_{j=1}^m y_j * p_j \rightarrow \min \quad (1)$$

где  $e_i = t_{откр\_i} + t_{закр\_i} + t_{блока} \frac{V_i}{V_{блока}}$ ,  $e_i$  – нагрузка на  $i$ -ю вершину;  $x_i = 1$ , если  $i$ -ая вершина, принадлежит подграфу, 0 – иначе;  $n$  – количество вершин;

$y_j = 1$ , если  $j$ -ая дуга принадлежит подграфу, 0 – иначе;  $m$  – количество дуг;  $p_j$  – нагрузка на  $j$ -ю дугу.

Для задачи (1) существуют методы решения (например [2]), но они ограничены определенной предметной областью и специфической структурой графа. Поэтому для случая, когда граф имеет произвольную структуру, разработан следующий алгоритм оптимизации на графе.

В основе данного алгоритма используется поиск на графе в ширину, модифицированный для учета суммарной нагрузки на вершинах и дугах маршрута достижения искомой цели. Кроме того, кратчайший путь находится между несколькими отмеченными вершинами. В результате работы данного алгоритма получается минимальный маршрут, соединяющий все отмеченные вершины, т.е. те, которые используются в запросе.

Выводы: разработаны методика выбора оптимального маршрута соединения таблиц в БД, имеющих сложную структуру организации данных; алгоритм поиска оптимального маршрута соединения отмеченных вершин на графе, имеющем циклы, с нагруженными вершинами и дугами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарсия-Молина Г., Ульман Д., Уидом Д. Системы баз данных. Полный курс. Пер. с англ.- М.: Издательский дом «Вильямс», 2003 – 1088 с.
2. Погодаев А.К., Анненков А.В. Метод оптимизации графов с нагруженными вершинами // Вестник ЛГТУ – ЛЕГИ 2001 №1(7) – 37-39с.