

- содержащих смесей газов изменение температуры может быть достаточно велико, чтобы привести к спеканию частиц, особенно порошков легкоплавких металлов (алюминия, цинка), и снижению качества порошков: увеличению степени агломерации частиц, укрупнению их размеров.
2. Присутствие паров воды в кислородосодержащей смеси газов интенсифицирует процесс окисления ЭВП Al и увеличивает его длительность и глубину, что связывается с более высокой, чем у O₂, диффузионной способностью молекул воды и повышенной диффузионной проницаемостью оксигидроксидных плёнок.
 3. Количество оставшегося после пассивации свободного металла в порошке определяется как концентрацией окислителя (кислород, пары воды) в аргоне, так и скоростью потока газа через образец. Это связано с повышением температуры и, соответственно, диффузионной проницаемости образующейся оксигидроксидной плёнки.
 4. При принудительной пассивации нанопорошков смесями газов время процесса может быть уменьшено в десятки раз по сравнению с самопроизвольной пассивацией. Для предотвращения саморазогрева необходимо использовать обеднённые кислородом (до 2,5 %) смеси с аргонном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лернер М.И., Савельев Г.Г., Сваровская Н.В., Галанов А.И. Низкотемпературное спекание электровзрывных нанопорошков // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 69–72.
2. Андриевский Р.А., Зеер С.Э. Изменение свойств ультрадисперсных порошков никеля и меди при хранении // Порошковая металлургия. – 1985. – № 10. – С. 74–78.
3. Яворовский Н.А. Электрический взрыв проводников – метод получения ультрадисперсных порошков: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1982. – 24 с.
4. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Окисление алюминия в ультрадисперсном состоянии на воздухе // Порошковая металлургия. – 1990. – № 9. – С. 32–35.
5. Каламазов Р.У., Цветков Ю.В., Кальков А.А. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена. – М.: Металлургия, 1988. – 192 с.
6. Физико-химия и технология высокодисперсных порошков // В сб. науч. трудов Института прикладной механики АН УССР. – Киев: Ин-т прикл. механики, 1984. – 190 с.
7. Рябин В.А., Островский М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
8. Шаманский В.В. Химические реакции в продуктах электровзрыва Al и Cu в активных газах и свойства получаемых нанодисперсных порошков. – Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2004. – 153 с.

Поступила 03.11.2006 г.

УДК 543.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Е.В. Петрова, А.П. Асташкина, Д.А. Филоненко*, В.И. Отмахов, Т.И. Изаак, Г.Г. Волокитин*

Томский государственный университет

*Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: otmahov2004@mail.ru

Исследована сорбционная способность гидрофобных волокнистых сорбентов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата, полученных из отходов термопластичных полимеров, к ряду ионов металлов в водных средах. На основании экспериментально полученных данных зависимостей степени извлечения от плотности укладки волокон, дисперсности, наличия воздуха в сорбенте, объема пропускного раствора предложен механизм сорбции ионов металлов из водных сред гидрофобными волокнистыми материалами.

Введение

В настоящее время существенно ухудшилось качество воды в природных источниках. Особую группу загрязнителей гидросферы составляют металлы, многие из которых весьма токсичны. Загрязнение ими питьевой воды происходит как в результате оттаивания в природных резервуарах, так и при транспортировке по коммуникациям. Поэтому возникает потребность в недорогих портативных установках. Входящие в их состав фильтрующие ма-

териалы должны обладать не только хорошей сорбционной способностью, но и экономичностью.

В архитектурно-строительном университете разработана технология по производству нетканых волокнистых материалов из отходов термопластичных полимеров нетрадиционным безфильтерным способом [1]. Эта технология позволяет комплексно решать задачи по очистке воды, воздуха и утилизации полимерных отходов. Новые волокнистые сорбенты, являясь дешевыми и доступными, в то

же время обладают хорошими фильтрующими свойствами, высокой химической стойкостью, прочностью, устойчивостью к истиранию, низкой плотностью. Полипропиленовое волокно, полученное из отходов термопластов, хорошо зарекомендовало себя для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды, ионов железа (III) из сточных вод, а также в качестве фильтрационных материалов для очистки газовых смесей [2–5]. При этом водопроводная вода, прошедшая через них, соответствует требованиям СанПиН по гигиеническим и бактериологическим показателям. Очевидно, что исследование перспектив использования новых волокнистых материалов в практике хозяйственно-бытового водоснабжения весьма актуально.

Ранее была исследована сорбционная способность полипропиленового волокна по отношению к ряду ионов металлов [6]. Показано, что наиболее эффективно из воды извлекаются элементы, образующие в средах, близких к нейтральным, прочные гидроксокомплексы.

В данной работе расширен круг исследуемых волокнистых материалов, отличающихся природой полимера, дисперсностью волокон, степенью их гидрофобности.

Методы исследования

Для исследования использовали синтетические волокнистые материалы, полученные из отходов полипропилена – ПП (дробленые одноразовые шприцы, пленки, катушки) и полиэтилентерефталата – ПЭТФ (упаковки, емкости для напитков и т. д.). По структуре цепи первый сорбент относится к карбоцепным, а второй – к гетероцепным полимерам. Но оба они имеют гидрофобную поверхность. Кроме того, ПП волокно было представлено образцами различной дисперсности: с толщиной волокон 10...50 и 1...10 мкм. Основная масса первого образца имела толщину волокна 30 мкм, но встречалось небольшое количество более крупных волокон с размером до 50 мкм. Волокна второго образца имели преимущественно толщину 3 мкм.

Степень извлечения ионов металлов из водных сред исследовали методом «введено-найдено» на модельных растворах, которые готовили упариванием аликвоты государственных стандартных образцов растворов металлов во фторопластовых стаканах под ИК-лампой при 60...80 °С досуха с последующим растворением сухого остатка в 10 мл бидистиллированной воды. Их кислотность контролировали рН-метром и регулировали добавлением 1 М NH₄OH. Сорбцию проводили в динамических условиях: волокнистый полимер помещали в колонку и пропускали через него модельный раствор с постоянной скоростью посредством перистальтического насоса. Содержание примесей металлов контролировали во входящем и выходящем растворах атомно-эмиссионным методом. Для этого по 1 мл растворов до сорбции и после прохождения через сорбент упаривали на графитовом коллекто-

ре массой 0,1 г, содержащем 3 % натрия в виде хлорида. Количественный анализ проводили на спектрографе ИСП-30 с растрово-конденсорной системой освещения методом градуировочного графика.

Влияние различных факторов на сорбционную способность волокнистых материалов изучали на примере ионов железа. Выбор этого элемента обусловлен его значительным содержанием в природных и питьевых водах. Определение Fe(III) проводили во входящем и выходящем растворах спектрофотометрическим методом с сульфосалициловой (2-окси-5-сульфобензойной) кислотой в виде дисульфосалицилата железа [7].

Степень извлечения элементов рассчитывали по формуле:

$$X = (1 - C/C_0) \cdot 100,$$

где: C_0 и C – концентрация металла в растворе до и после сорбции, мас. %; X – степень извлечения, %.

Для определения полной обменной емкости воздушно-сухие сорбенты массой 5 г помещали в химические стаканы объемом 100 мл, заливали 50 мл 0,1 М водно-спиртового (1:1) раствора NaOH (для определения емкости катионообменника) или таким же количеством водно-спиртового раствора HCl (для определения емкости анионообменника). Полученные системы оставляли на сутки для установления равновесия. После отделения сорбента от раствора, последний титровали 0,1 М раствором HCl или 0,1 М раствором NaOH в присутствии индикаторов метилового оранжевого или фенолфталеина, соответственно.

Исследование структуры волокнистых материалов проводили методом ИК-спектроскопии после их измельчения и растирания в ступке с последующим прессованием в таблетки с КВг. Спектры регистрировали с помощью прибора ИК-Фурье спектрофотометра марки «Nicolet 5700 FT-LR» и приставки «TRANSMISSIONS».

Результаты и обсуждение

Исследование степени извлечения ионов металлов из водных сред ПП и ПЭТФ сорбентами показало (табл. 1), что оба волокнистых материала обладают примерно одинаковой сорбционной способностью, которая не зависит от природы полимера, а определяется индивидуальными свойствами элементов. Видно, что более полно извлекаются из раствора Al, Cr, Fe, Pb, Be, т. е. те элементы, которые способны к образованию прочных гидроксокомплексов или малорастворимых гидроксидов. Они, как правило, многозарядны, и обладают большей поляризуемостью. Степень извлечения ионов металлов зависит от констант устойчивости гидроксокомплексов (рис. 1).

В соответствии с типом взаимодействия адсорбата с адсорбентом различают физическую адсорбцию, хемосорбцию и ионный обмен. В данном случае не исключен ионообменный механизм сорбции ионов металлов благодаря наличию в полимерах

карбонилсодержащих групп разного типа, в том числе и карбоксильных, образующихся в процессе их термоокислительной деструкции. Но в этом случае материалы должны обладать некоторой обменной емкостью. Определение полной обменной емкости сорбентов показало, что они обладают незначительной емкостью как катионообменники (для ПП – 0,010 ммоль-экв/г, для ПЭТФ – 0,025 ммоль-экв/г), которая явно не достаточна, чтобы приводить к такой высокой сорбционной способности полимеров.

Таблица 1. Степень извлечения ионов металлов из водных сред волокнистыми сорбентами ($C_{\text{введ.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мас. %; $n=3$; $P=0,95$)

| Элемент | Состав гидроксо-комплекса | lg K | Сорбент | | | | | |
|---------|---------------------------|------|----------------------------------|------|--|------|----------------------------------|------|
| | | | ПЭТФ | | ПП с поперечным диаметром волокон, мкм | | | |
| | | | | | 10...50 | | 1...10 | |
| | | | Найдено 10 ⁴ , мас. % | X, % | Найдено 10 ⁴ , мас. % | X, % | Найдено 10 ⁴ , мас. % | X, % |
| Be | [BeOH] ⁺ | 7,5 | 2,0±0,2 | 80 | 3,2±0,5 | 68 | 0,80±0,09 | 92 |
| Ca | [CaOH] ⁺ | 1,5 | 8,0±1,6 | 20 | 7,0±1,4 | 30 | 7,0±1,4 | 31 |
| Mg | [MgOH] ⁺ | 2,6 | 7,6±1,2 | 24 | 7,5±1,4 | 25 | 7,0±2,0 | 30 |
| Cu | [CuOH] ⁺ | 6,0 | 2,0±0,2 | 80 | 1,3±0,2 | 87 | 0 | 100 |
| Zn | [ZnOH] ⁺ | 6,3 | 3,2±0,5 | 68 | 3,0±0,5 | 70 | 2,5±0,4 | 75 |
| Cr | [CrOH] ²⁺ | 10,1 | 0 | 100 | 0 | 100 | 0 | 100 |
| Co | [CoOH] ⁺ | 4,4 | 5,1±0,6 | 49 | 7,0±0,9 | 30 | 6,0±0,7 | 40 |
| Fe | [FeOH] ²⁺ | 11,9 | 0,20±0,02 | 98 | 0 | 100 | 0 | 100 |
| Ni | [NiOH] ⁺ | 5,0 | 3,2±0,5 | 68 | 2,5±0,5 | 75 | 1,5±0,3 | 85 |
| Al | [AlOH] ²⁺ | 9,0 | 1,5±0,3 | 85 | 1,0±0,2 | 90 | 0,50±0,06 | 95 |
| Pb | [PbOH] ⁺ | 7,5 | 2,7±0,4 | 73 | 2,5±0,5 | 75 | 2,0±0,3 | 80 |
| V | [VO(OH)] ⁺ | 9,2 | 0,20±0,02 | 98 | 0,20±0,02 | 98 | 0 | 100 |

n – число параллельных измерений; lgK – логарифм константы устойчивости гидроксокомплексов, P – доверительная вероятность

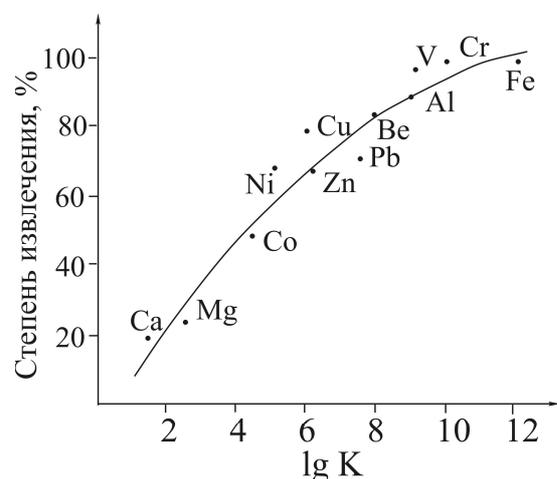


Рис. 1. Зависимость степени извлечения металлов волокнистыми сорбентами от логарифма константы устойчивости их гидроксокомплексов

С целью придания им гидрофильных свойств и увеличения сорбционной способности в работе проведена термохимическая модификация ПП волокна. Термохимическое окисление проводили насыщенным раствором перманганата калия в кислой среде. Модифицированное таким образом волокно

стало более гидрофильным. Из анализа ИК-спектров следует, что существенных изменений в структуре полипропиленового волокна после его химической обработки не произошло. Преобладающими по-прежнему являются кетонные группировки (1720 см⁻¹), немного увеличилось поглощение в области валентных колебаний кислородсодержащих групп (1707 см⁻¹). Однако сорбционная способность модифицированного сорбента (табл. 2) уменьшилась. Это позволяет предположить, что именно наличие гидрофобной поверхности играет определяющую роль в процессе сорбции.

Таблица 2. Влияние химического модифицирования ПП волокна на степень извлечения ионов металлов из водных сред ($C_{\text{введ.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мас. %; $n=3$; $P=0,95$)

| Элемент | Полипропиленовое волокно | | | |
|---------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|
| | Не модифицированное | | Модифицированное | |
| | Найдено, 10 ⁴ мас. % | X, % | Найдено, 10 ⁴ мас. % | X, % |
| Cu | 1,3±0,2 | 87 | 2,5±0,5 | 75 |
| Zn | 3,0±0,3 | 70 | 4,2±0,7 | 58 |
| Cr | 0 | 100 | 2,2±0,3 | 78 |
| Co | 7,0±0,8 | 30 | 8,0±0,9 | 20 |
| Fe | 0 | 100 | 1,3±0,2 | 87 |
| Ni | 2,5±0,5 | 75 | 4,2±0,7 | 58 |
| Al | 1,0±0,2 | 90 | 1,4±0,3 | 86 |
| Pb | 2,5±0,5 | 75 | 3,0±0,5 | 70 |
| V | 0,20±0,02 | 98 | 1,0±0,1 | 90 |

Следует отметить, что после пропускания раствора, содержащего ионы металлов, через колонку, заполненную сорбентом, на поверхности полимерных волокон наблюдается грубодисперсный осадок малорастворимых солей. Очевидно, что в процессе сорбции имеет место осаждение, несмотря на то, что исходные растворы достаточно разбавлены. В процессе фильтрования раствора через гидрофобный волокнистый материал реализуется сложная система, состоящая из трех фаз: гидрофобного полимера, воздуха, адсорбированного на его поверхности, и раствора. Вероятно, внутри пористой системы сорбента вследствие отрицательной адсорбции концентрация гидратированных ионов металлов уменьшается вблизи поверхностей раздела фаз «раствор-гидрофобный полимер» и «раствор-газ». Поэтому в объеме раствора наступает пересыщение, и начинается формирование зародышей их малорастворимых соединений. Сформировавшиеся частицы новой фазы, сталкиваясь со стенками пор, адсорбируются на поверхности полимера. При этом концентрация ионов в растворе, прошедшем через сорбент, уменьшается. Подтверждением предложенного механизма является уменьшение степени извлечения ионов металлов модифицированным сорбентом. Усиление гидрофильных свойств в результате модифицирования приводит к обеднению волокнистого материала пузырьками воздуха, уменьшению градиента концентраций на границе «раствор-газ». В связи с этим, вероятность образования и последующего роста частиц твердой фазы уменьшается.

Поскольку на поверхности гидрофобного полимера обычно адсорбирован воздух, то он может влиять на процесс сорбции. Исследование сорбционной способности ПП волокна в условиях вакуума (~1 Па) и при атмосферном давлении (после разгерметизации системы) проводили на модельном растворе Fe(III), содержание которого определяли во входящем и выходящем растворах спектрофотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой (рис. 2).

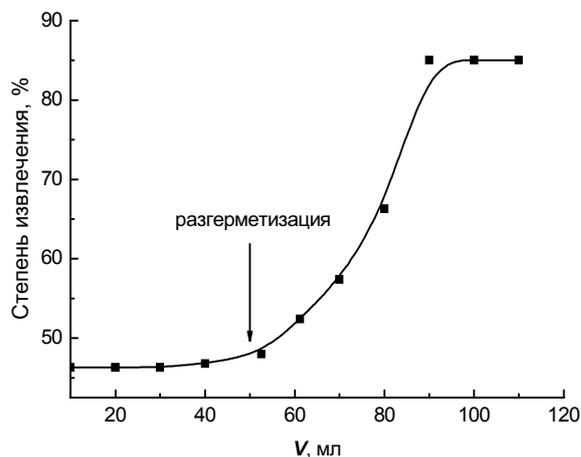


Рис. 2. Степень извлечения ионов Fe(III) при pH 7,5 после вакуумирования колонки с сорбентом и разгерметизации системы

Видно, что в случае вакуумирования колонки степень извлечения Fe(III) уменьшается вдвое, а при введении воздуха – увеличивается и достигает максимума. Вероятно, на границе раздела «жидкость-гидрофобный полимер» все-таки возможны слабые дисперсионные взаимодействия между ионами металлов и полимером, способствующие уменьшению толщины обедненного ионами слоя раствора. На границе раздела «раствор-газ» такие взаимодействия отсутствуют, и размер обедненного ионами слоя равен размеру гидратной оболочки иона. Поэтому в присутствии воздуха раствор вдали от границы раздела еще более пересыщен, что способствует образованию частиц твердой фазы.

При укладке волокнистого материала в колонку образуются разные по размерам и форме поры, что определяет количество адсорбированного полимером воздуха, оказывающего влияние на степень извлечения ионов металлов. На рис. 3 представлено влияние плотности укладки сорбента на его сорбционную способность, которую исследовали на модельном растворе Fe(III). Плотность укладки сорбента ρ , занимающего различный объем при одинаковой его массе, определяли по формуле:

$$\rho = m/V = m/\pi R^2 h,$$

где m – масса сорбента, г; R – радиус колонки, см; h – высота слоя сорбента, см.

При свободном расположении сорбента в колонке поры слишком велики, и сформировавшиеся частицы новой фазы не только адсорбируются на его поверхности, но частично проходят в фильтр. В этом случае степень извлечения невелика.

По мере уплотнения сорбента размер пор уменьшается, что благоприятствует проявлению дисперсионного взаимодействия между частицами и полимером. Степень извлечения растет, достигая максимума. Дальнейшее уплотнение приводит к обеднению волокнистого материала воздухом, что способствует уменьшению градиента концентраций на границе раздела «жидкость-газ», и сорбционная способность уменьшается.

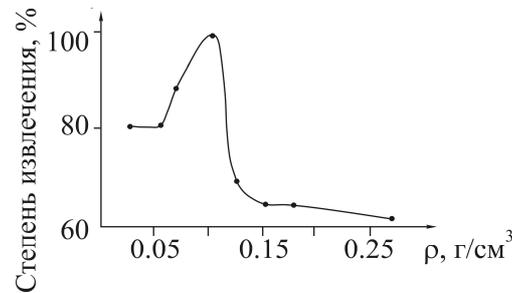


Рис. 3. Зависимость степени извлечения Fe(III) от плотности укладки ρ ПП сорбента

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о физическом механизме сорбции. Следует ожидать, что более высокодисперсный сорбент должен обладать большей сорбционной способностью. Это подтверждают данные табл. 1. Видно, что при уменьшении толщины волокон с 30 до 3 мкм наблюдается более полное извлечение ионов Ca, V, Zn, Pb, Ni, увеличивается сорбция ионов Be, Mg, Co.

Заключение

Методами атомно-эмиссионной спектроскопии и спектрофотометрии исследована способность к сорбции ионов металлов из водных сред волокнистыми полимерными сорбентами, изготовленными из отходов термопластичных материалов. Установлено, что при наличии в них карбонилсодержащих групп разного типа, в том числе и карбоксильных, образующихся в процессе термоокислительной деградации, полная обменная емкость сорбентов мала. Характер зависимости степени извлечения ионов металлов из водных сред от устойчивости их гидроксокомплексов, дисперсности и плотности укладки волокон, степени гидрофобности, наличия воздуха в сорбенте свидетельствует о преимущественном физическом механизме сорбции. При контакте раствора с гидрофобной поверхностью полимера, на которой адсорбирован воздух, возникающий градиент концентраций на границах раздела «раствор-газ» и «раствор-полимер» способствует образованию и последующему росту твердой фазы, в результате чего на поверхности полимерных волокон выделяется грубодисперсный осадок малорастворимых солей, а концентрация ионов в растворе, прошедшем через сорбент, уменьшается. Благодаря этому гидрофобные волокнистые полимерные материалы можно использовать для очистки воды и стоков от ионов металлов. Они дешевы, доступны, способны к регенерации и могут быть легко утилизированы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2117719 РФ. МКИ D01D 5/08, D04N 3/16. Способ получения волокнистого материала из термопластов и установка для его осуществления / В.В. Бордунов, Г.Г. Волокитин. Заявлено 1996; Получено 26.06.97, Бюл. № 23. 1998.
2. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для сорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – № 3. – С. 359–377.
3. Арефьева Р.А., Бордунов В.В., Бордунов В.Г., Соболев И.А. Полимерные волокнистые сорбенты для очистки сточных вод // Качество-стратегия XXI века: Матер. V Междунар. научно-практ. конф. – Томск, 2000. – С. 91–96.
4. Бордунов В.В., Бордунов С.В., Соболев И.А. Перспективный материал для сбора нефтепродуктов с поверхности воды // Качество-стратегия XXI века: Матер. VI Междунар. научно-практ. конф. – Томск, 2001. – С. 73–74.
5. Арефьева Р.А., Бордунов В.В., Бордунов С.В., Пилипенко В.Г., Соболев И.А. Применение волокнистых полимерных материалов для питьевого водоснабжения // Качество-стратегия XXI века: Матер. VI Междунар. научно-практ. конф. – Томск, 2001. – С. 62–64.
6. Петрова Е.В., Отмахов В.И., Гапеев В.А., Волокитин Г.Г., Отмахова З.И. Изучение сорбционной способности волокнистого сорбента, полученного из отходов полипропилена, с целью использования его для очистки воды // Аналитика и контроль. – 2004. – Т. 8. – № 2. – С. 112–117.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.

Поступила 31.08.2006 г.

УДК 628.387

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ ОЧИЩЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД В СИСТЕМАХ ТЕХНИЧЕСКОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Г.В. Ушаков, Г.А. Солодов

Кузбасский государственный технический университет
E-mail: ekosys@kuzbass.net

По санитарно-токсикологическим показателям биологически очищенные сточные воды химического предприятия относятся к малотоксичным веществам, не являются аллергеном, не обладают раздражающим действием на слизистые оболочки и кожу и пригодны к использованию для подпитки систем оборотного водоснабжения. Определяющим фактором повторного использования этих вод являются их коррозионная активность, склонность к отложению минеральных солей и биообрастанию.

Системы промышленного водоснабжения и водоотведения промышленных предприятий оказывают как прямое, так и косвенное негативное воздействие на окружающую среду. Это касается как забора воды из природных водных источников, так и их загрязнения сточными водами. Поэтому эксплуатация таких систем должна осуществляться в соответствии с требованиями в области охраны окружающей среды [1]. Должны предусматриваться мероприятия по охране окружающей среды, рациональному использованию водных ресурсов [2] и обеспечению экологической безопасности. Водоснабжение промышленных предприятий должно предусматривать максимальный оборот производственных сточных вод для восполнения потерь воды [3]. На химических и коксохимических предприятиях одним из источников восполнения воды в системах промышленного водоснабжения являются производственные биологически очищенные сточные воды (БОСВ) [4, 5]. Возможность использования БОСВ основывается на принципе соответствия качества используемой воды условиям ее дальнейшего применения. Этот принцип требует выбора системы промышленного водоснабжения,

где будут использоваться БОСВ, и учета ряда факторов как технологического, так и санитарно-гигиенического характера.

По виду использования воды различают прямоточные и оборотные системы технического водоснабжения. Прямоточные системы предполагают однократное использование воды с последующей очисткой загрязненных сточных вод перед сбросом в городскую канализацию или поверхностные водоемы. Такая технология использования воды, нередко высококачественной питьевой, является не только расточительной, но и потенциально опасной для больших контингентов населения. Прямоточное использование воды для технического водоснабжения допускается только при обосновании нецелесообразности систем оборотного водоснабжения или невозможности их создания.

Оборотные системы разделяются на локальные, централизованные и смешанные. В локальных системах вода используется после восстановления (регенерации) в одном или нескольких технологических процессах. При централизованном водоснабжении после использования для различных целей вода проходит очистку единым потоком и воз-