

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Е.О. Козлова, Л.В. Щербакова

Статья посвящена технологии химико-биологической очистки сточных вод металлургического предприятия от тяжелых металлов. Рассматривается принцип работы очистного сооружения металлургического предприятия. Приводится расчет эффективности очистки на основании, которого формируются выводы о существующей системе очистки. Предлагается дальнейшая технология очистки воды на барьере с высшей водной растительностью. Технология очистки сточных вод с помощью высшей водной растительности, как правило, осуществляется с использованием земноводных растений. Как показали исследования, корневая система этих растений обладает высокой аккумулярующей способностью по отношению к тяжелым металлам. Накопление тяжелых металлов в корневых системах намного превышает их содержание в надземной фитомассе. Это обстоятельство способствует захоронению загрязняющих примесей в донных отложениях, предотвращая их вторичное поступление в воду. Приведены результаты доочистки сточных вод на болоте с учетом токсичности ионов тяжелых металлов по отношению к растениям. В результате исследований была предложена перспективная технология очистки сточных вод металлургических предприятий.

Ключевые слова: технология очистки, сточные воды, загрязнения, тяжелые металлы, доочистка, водные ресурсы, металлургическое предприятие, биологические барьеры, высшая водная растительность.

Большую опасность для состояния окружающей среды и здоровья человека представляет загрязнение водного бассейна неочищенными стоками производств. Перенос загрязняющих веществ на большие расстояния осуществляется за счет круговорота воды в природе. Поступающие примеси могут распространяться водными потоками на расстояния от нескольких сотен до нескольких тысяч километров [1].

Одним из приоритетных видов загрязнений промышленных сточных вод является присутствие в них ионов тяжелых металлов. Такие загрязнения, особенно характерны для стоков машиностроительной промышленности, металлургии, а также химической и нефтехимической промышленности и представляют собой большую угрозу экологическому равновесию природных экосистем и здоровью человека. Попадая в окружающую среду, они существенно влияют на численность, видовой состав и жизнедеятельность почвенной микробиоты, ингибируют процессы минерализации и синтеза различных веществ в почве, подавляют дыхание почвенных микроорганизмов, способствуют появлению мутаций у растений, произрастающих на загрязненных грунтах [2].

Тяжелые металлы обладают токсическим, кумулятивным, аллергенным, канцеро-

генным и мутагенным действием на человека и животных, что приводит к изменению деятельности центральной и периферической нервной системы, кроветворения, внутренней секреции, способствует возникновению злокачественных новообразований, а также нарушению генофонда человека [3].

Таким образом, очистка сточных вод от тяжелых металлов является одной из актуальных экологических проблем, как в нашей стране, так и за рубежом.

Наши исследования проходили на очистном сооружении Риддерского металлургического комплекса ТОО «Казцинк».

Риддерский металлургический комплекс производит цинк стандартным гидрометаллургическим способом, последовательно используя обжиг в печах кипящего слоя, двухстадийное выщелачивание отработанным электролитом с гидролитической и цементационной очистками растворов, электролиз. Комплекс перерабатывает два вида сырья: сульфидное и окисленное. Сульфидным сырьем являются концентраты как собственного производства ТОО «Казцинк», так и покупные.

Проектная мощность завода 105000 т/год товарного цинка, фактическая производительность 112516 т/год товарного цинка.

На территории завода расположены

очистное сооружение и пять цехов: объединенный цех №1, объединенный цех №2, вельц-цех, гидрометаллургический и электролитный [4].

На очистное сооружение Риддерского металлургического комплекса (далее – РМК) ТОО «Казцинк» поступает вода с двух трубопроводов. С одного трубопровода приходит ливневая вода, смешанная с водой, применяемой для очистки газов и охлаждения оборудования, в объеме 300 - 400 м³/час. Со второй магистрали приходит вода с бассейна по грануляции клинкера, в объеме 150-200 м³/час. Общий объем воды, поступающей на очистные сооружения, 450 - 600 м³/час.

В состав очистного сооружения входят: ливненакопителей №1 и №2; горизонтальные четырехсекционные отстойники; станция нейтрализации с реагентным отделением, складом извести и бытовыми помещениями; насосная; трансформаторная подстанция.

Очистку производят с помощью физико-химических методов по следующей схеме: обработка сточных вод раствором известкового молока → поддержание рН среды 9,5÷11,5 за счет известкования → отстаивание взвесей в горизонтальном четырехсекционном отстойнике.

В воде имеется взвесь и растворенные металлы. Вся вода поступает в ливневый накопитель №1, объемом 12 000 м³, где происходит осаждение взвеси. После ливневого накопителя подается в ливневый накопитель №2, объемом 9000 м³, и далее, на очистные сооружения с содержанием взвеси 0,1-0,3 г/л.

Затем, производится осаждение растворенных металлов технологией известкования и на сбросе воды с очистных сооружений в отстойники содержание взвеси увеличивается в несколько раз за счет перевода растворенных металлов в осадок [5].

По проведенным расчетам эффективность очистки составила 86%. Существующая система очистки на РМК является достаточно эффективной, но для удаления остаточных концентраций некоторых тяжелых металлов необходима доочистка стоков в целях снижения вредного влияния на реку Тихая. При увеличении производства для улучшения работы очистного сооружения РМК необходимо расширить четырехсекционный отстойник. Предположим, что объем вод поступающих на очистку увеличился в два раза (1200 м³/ч) в связи с повышением выпуска продукции.

Суммарная площадь горизонтального отстойника рассчитывается по формуле (1):

$$F = \frac{a \cdot Q_{\text{ч}}}{3.6 \cdot u_0}, \quad (1)$$

где F- суммарная площадь горизонтального отстойника, м²; а – коэффициент объемного использования отстойников, принимают равным 1,5; Q_ч – расчетный расход воды, обрабатываемой на станции, м³/ч; u₀ – скорость выпадения взвеси, мм/с (определяют по СП 31.13330.2012).

$$F = \frac{1.5 \cdot 1200}{3.6 \cdot 0.5} = 1000 \text{ м}^2$$

Расчетная ширина отстойника рассчитывается по формуле (2):

$$B = \frac{Q_{\text{ч}}}{3.6 \cdot v_{\text{ср}} \cdot H \cdot N}, \quad (2)$$

где B – расчетная ширина отстойника, м; v_{ср} – средняя расчетная скорость горизонтального движения воды в начале отстойника, мм/с; для маломутных вод 5-7 мм/с; средней мутности – 7-9 и мутных – 9-12 мм/с; H – глубина зоны осаждения, м, принимают H = 2,5-3,5 м; N – число отстойников.

$$B = \frac{1200}{3.6 \cdot 8 \cdot 3 \cdot 1} = 14 \text{ м}$$

Внутри отстойника устанавливаются три перегородки, образующие четыре параллельных коридора шириной по 3,5 м каждый.

Расчет длины отстойника производится по формуле (3):

$$L = \frac{F}{B \cdot N}, \quad (3)$$

$$L = \frac{1000}{14 \cdot 1} = 71 \text{ м}$$

В начале и конце отстойника устанавливают распределительные дырчатые перегородки. В нижней части перегородки на 0,3-0,5 м выше зоны накопления и уплотнения осадка отверстия не предусматривают. Рабочая площадь перегородки в каждом коридоре отстойника рассчитывается по формуле (4):

$$f_{\text{раб}} = b_{\text{к}}(H - 0,5), \quad (4)$$

где b_к – ширина коридора отстойника, м.

$$f_{\text{раб}} = 3(3 - 0,5) = 7,5 \text{ м}^2$$

Расчетный расход воды для каждого коридора рассчитывается по формуле (5):

$$q_{\text{к}} = \frac{Q_{\text{ч}}}{n}, \quad (5)$$

где q_к – расчетный расход воды для каждого коридора, м³/ч;

n – число коридоров в отстойнике.

$$q_{\text{к}} = \frac{1200}{4} = 300 \text{ м}^3/\text{ч}$$

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Площадь отверстий в перегородках в начале отстойника рассчитывается по формуле (6):

$$\Sigma f'_0 = \frac{q_k}{3600 \cdot v'_0}, \quad (6)$$

где v'_0 – скорость движения воды в отверстиях перегородки, равная 0,3 м/с;

$$\Sigma f'_0 = \frac{300}{3600 \cdot 0,3} = 0,28 \text{ м}^2$$

Площадь отверстий в перегородках в конце отстойника рассчитывается по формуле (7):

$$\Sigma f''_0 = \frac{q_k}{3600 \cdot v''_0}, \quad (7)$$

где v''_0 – скорость воды в отверстиях концевой перегородки, равная 0,5 м/с.

$$\Sigma f''_0 = \frac{300}{3600 \cdot 0,5} = 0,17 \text{ м}^2$$

Продолжительность отстаивания определяется по формуле (8):

$$t = \frac{H}{3,6 \cdot U_0}, \quad (8)$$

где t – продолжительность отстаивания, ч;
 H – расчетная глубина отстойника, м;
 U_0 – скорость оседания, мм/сек.

$$t = \frac{3}{3,6 \cdot 0,2} = 4 \text{ ч}$$

Общий расчетный объем отстойника при продолжительности отстаивания t рассчитывается по формуле (9):

$$W_{\text{общ}} = Q_{\text{ч}} \cdot t, \quad (9)$$

где $W_{\text{общ}}$ – общий расчетный объем отстойника, м³.

$$W_{\text{общ}} = 1200 \cdot 4 = 4800 \text{ м}^3$$

Увеличение четырехсекционного отстойника позволит решить следующие проблемы:

1) представится возможность проводить очистку отстойника от взвеси в зимний период;

2) в весенний период с поступлением талых вод в ливненакопители очистка воды будет проходить не в аварийном режиме.

Одним из перспективных способов, является доочистка вод барьером с высшей

водной растительностью.

Для ускорения процессов очистки и восстановления водных экосистем необходимо использовать биологические резервы не только бактерий, но и организмы с разными биохимическими возможностями. Природные ассоциации имеют значительно более богатый набор восстановительных функций, так как всегда включают в себя фотосинтезирующие организмы – высшие растения, эукариотические водоросли и цианобактерии [6].

По характеру накопления и распределения металлов в зависимости от содержания их в среде обитания водные растения подразделяют на 3 группы:

1) “накопители” характеризуются повышенным содержанием металлов в органах независимо от концентрации последних в среде обитания; 2) “индикаторы” – поглощение металлов пропорционально их концентрации в среде обитания; 3) “исключители” – внутриклеточная концентрация данного металла поддерживается на постоянно низком уровне независимо от внешних концентраций [7].

В работе предлагается проводить доочистку стоков металлургических предприятий до уровня ПДК рыбохозяйственных водоемов либо с помощью создания естественные зоны (болота) с высшей водной растительностью либо с помощью искусственной барьерной зоны. Однако характерной особенностью сточных вод металлургических предприятий является высокое содержание тяжелых металлов, практически губительное для растений и животных водоемов [8].

Доочистка сточных вод с помощью высшей водной растительности, как правило, осуществляется с использованием земноводных растений, растущих в воде, но значительная часть вегетативных органов, которых выступает над ее поверхностью. Например: рогоз узколистный и широколистный, тростник озерный, череда, стрелолист обычный, сусак, камыш. Характерной особенностью этих растений является мощная корневая система, составляющая значительную часть общей биомассы [9].

Как показали исследования, корневая система этих растений обладает высокой аккумулялирующей способностью по отношению к тяжелым металлам. Также было выявлено, что после поглощения загрязнений можно легко удалить засохшие части растений.

Таблица 1 - Соотношение надземных и подземных органов некоторых земноводных растений (% общей биомассы).

Растение	Органы	
	надземные	подземные
Тростник обыкновенный (<i>Phragmites australis</i>)	15,8	84,2
Рогоз узколистный (<i>Typha angustifolia</i>)	23,1	76,9
Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i>)	36,2	63,8
Камыш озерный (<i>Scirpus lacustris</i>)	57,1	42,9
Черёда (<i>Bidens</i>)	32,7	67,3
Стрелолист обычный (<i>Sagittaria alismataceae</i>)	28,4	71,6

Корневая система состоит из толстых корневищ, выполняющих роль запасящего органа, и толстых придаточных корней, основной функцией которых является поглощение из внешней среды растворимых питательных веществ.

Подводная часть растений является питательной средой для развития разнообразных видов прикрепленных водорослей (диатомовых, зеленых, бурых и др.). Могут вступать в симбиоз с грибами, азобактериями, а также бактериями, способными разлагать крахмал и клетчатку. Вместе с растениями эти микроорганизмы активно участвуют в самоочищении водоемов [10].

Существенные различия в биомассе растений связаны с различиями в качестве

питательной среды, на которой они развиваются. Накопление тяжелых металлов в корневых системах намного превышает их содержание в надземной фитомассе. Это обстоятельство способствует захоронению загрязняющих примесей в донных отложениях, предотвращая их вторичное поступление в воду. Содержание тяжелых металлов в надземной и подземной фитомассе различаются не только для указанных выше растений, но и для многих других.

Важным является вопрос о максимальном количестве металлов, накапливаемых водными растениями в условиях сильного загрязнения сточных вод. В таблице 2 представлены данные полученные Джексоном [11] и Никаноровым А.М [12].

Таблица 2 - Максимальные количества металлов, накапливаемых водными растениями за вегетационный период (мг/кг сухой массы).

Металл	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
сухая масса, мг/кг	57,5	276	595	860	840	140	1250	25,5	580

Высокое содержание тяжелых металлов в стоках может отрицательно сказаться на жизнедеятельности растений и нарушить их накопительную способность. Данные по токсичности ионов тяжелых металлов по отношению к растениям достаточно противоречивы. С учетом новых публикаций по данному вопросу концентрация тяжелых металлов на уровне 0,25 мг/л (Cu^{2+} , Cd^{2+}) уже приводит к снижению интенсивности фотосинтеза и к

заметному снижению скорости фиксации CO_2 . Никель является менее токсичным и практически не оказывает влияние на вышеуказанные процессы. Концентрацию таких тяжелых металлов, как медь и кадмий, необходимо снижать на уровне 0,1 мг/л. Средней фитотоксичностью обладают хром (III), железо, марганец и цинк, их концентрации в воде могут быть больше [13].

Таблица 3 - Результаты доочистки сточных вод на болоте.

Металл	Исходная концентрация, мг/л	Количество удаленных металлов, кг/год
Медь	0,05	150
Цинк	0,1	300
Марганец	0,27	810
Кадмий	0,05	150
Кобальт	0,05	150
Никель	0,05	150
Железо	0,5	1500
Свинец	0,02	30

Благодаря исследованиям Джексона и Никанорова было установлено, что высшей водной растительностью в течение суток медь поглощается на 96% при начальной концентрации 1 мг/л, удаление цинка и кадмия происходит на 85%, кобальта и марганца на 65%. Из этих данных следует, что практически полное удаление всех металлов составит 4-6 суток. С учетом снижения поглотительной способности корневой системы в зимний период время пребывания сточных вод на биобарьере можно принять равным 12 суткам [14].

Сточные воды металлургического предприятия, прошедшие очистку физико-химическими методами на очистном сооружении, а также доочистку на барьере с высшей водной растительностью, можно использовать в оборотном водоснабжении предприятия, сократив тем самым потребление питьевой воды, а, следовательно, и материальные расходы на водопотребление. Такая система очистки стоков значительно снизит влияние на реку Тихая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев А. Е. Оценка воздействия производства на окружающую – М.: Безопасность жизнедеятельности, 2012. - С.25-28.
2. Савицкая Г. В. Анализ хозяйственной деятельности предприятия: учебник - М.: Инфра-М, 2012. – 336 с.
3. Лукашевич О. Д. Экологические и технологические аспекты оценки качества природных вод для производственного и хозяйственно-бытового использования, 2013. – С.25-28.
4. Мур Дж. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния - М.: Мир, 2013. – 288 с.
5. Риддер: Краткая энциклопедия — Восточный Казахстан: Научное издательство Казахская энциклопедия, 2006. — 672 с.
6. Крот Ю.Г. Использование высших водных растений в биотехнологиях очистки поверхностных и сточных вод - Гидробиологический журнал. 2006. Т. 42. С. 76–91.
7. Тарушкина Ю.А. Высшие водные растения для очистки сточных вод - Экология и промышленность России. 2006. № 5. С. 36–39.
8. Гибадуллин З. Р. Технология разработки Риддерского металлургического комплекса, 2004. - С. 25 – 30
9. Мироненко В. А. Изучение загрязнения подземных вод в металлообрабатывающих районах — Л.: Недра, 2012. — 279 с.
10. Пестриков С. В. Экологические технологии: применение карбонатного эколого-геохимического барьера для удаления тяжёлых металлов из водных сред – М.: Инженерная экология, 2014. - С.8–19.
11. Табаксблат Л. С. Особенности формирования микроэлементного состава вод с высшей водной растительностью – М.: Водные ресурсы, 2012. - С. 364–376.
12. Lika M., Evaluation of Microbiological Water Situation in Shkumbin River 2010. – P. 15.
13. Туровский И.С. Обработка сточных вод растениями - М.: Стройиздат, 2014. – 255 с.
14. Эколого-геохимическая характеристика отходов металлообрабатывающего предприятия, их токсичности и воздействия на почвы – М.: Горный журнал №11, 2013. – 61 с.

Козлова Екатерина Олеговна, магистр, Алтайский государственный университет, lit-lost@mail.ru, 89132348919.

Щербакowa Людмила Владимировна, к.х.н., доцент, Алтайский государственный университет, l.v.sch.1970@mail.ru, 89069407365.