

УДК 574.63:661.224:669.181.28

**Золочевский С. П.,
Михалева М. А.,
к.т.н. Подлипенская Л. Е.**
(ДонГТУ, г. Алчевск, ЛНР, Россия, lida.podlipensky@gmail.com)

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГИДРОСФЕРЫ СБРОСАМИ ГРАНУЛЯЦИОННОЙ УСТАНОВКИ

Рассмотрено производство гранулированного шлака и пути поступления в гидросферу сточных вод от установки грануляции шлака ООО «ЮГМК». Описаны отбор проб и химический анализ воды на различных участках водотока балки Должик. Представлены результаты анализа и сделанные на их основе выводы о степени загрязнения объектов гидросферы сероводородом, а также предложены рекомендации по уменьшению его воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: гидросфера, грануляционная установка, загрязнение, сточные воды, гранулированный шлак, химический анализ, сероводород, реагентная очистка, ионный обмен.

Проблема и её связь с научными и практическими задачами. Предприятия черной металлургии негативно влияют на окружающую среду. Это происходит в результате загрязнения почв при массовом складировании отходов, сбросов неочищенных производственных вод в природные водоемы, выбросов вредных веществ в атмосферу и др.

Для производства одной тонны стали требуется более трех тонн первичных естественных ресурсов сырья, вследствие чего большая часть материальных ресурсов оказывается в отходах. Доменные шламы и шлаки собираются в шламохранилищах и отвалах, создавая техногенную нагрузку на почву и гидросферу.

В настоящее время очень остро ощущается нехватка современных высокоэффективных водоочистных устройств. Очень часто после промышленного использования вода не очищается надлежащим образом и в загрязненном виде попадает в поверхностные водоёмы гидросферы. В сбрасываемой воде присутствуют тяжелые металлы, нефтепродукты, фенолы и другие загрязнители, делающие её непригодной для использования. Зачастую данные вещества провоцируют массовую гибель гидробионтов в водоемах.

Сероводород очень часто присутствует в сточных водах предприятий черной ме-

таллургии, несмотря на строгий регламент его содержания [1]. Очистка вод от сероводорода необходима, так как он крайне токсичен и агрессивен по отношению ко многим материалам (стали, бетону и т. д.) Интерес к этой проблеме остаётся высоким, в этой сфере проводится множество исследований. Учёные, инженеры и другие специалисты продолжают поиск новых экономичных, простых и надёжных решений, предотвращающих загрязнение природных водоемов сероводородом в процессе очистки сточных вод [2, 3].

Предприятие ООО «Южный горно-металлургический комплекс» (ООО «ЮГМК») является одним из крупнейших металлургических предприятий региона с полным металлургическим циклом. В исследованиях [4–7] дана характеристика водных объектов, находящихся в зоне влияния ООО «ЮГМК». Показано, что водоем Больничный, расположенный в балке Должик, наиболее подвержен негативному воздействию металлургического комбината. Это обусловлено прежде всего неудовлетворительным состоянием очистных устройств на отвалах доменных шлаков. Вследствие этого задача анализа путей миграции загрязняющих веществ, попадающих в водоток балки Должик в процессе грануляции доменных шлаков, является

важным этапом для обоснования выбора эффективных технологических решений в области защиты от загрязнений водных объектов региона.

Объект исследования — сточные воды участка грануляции доменного шлака.

Предмет исследования — методы очистки сточных вод участка грануляции доменного шлака металлургического производства чугуна и стали на примере ООО «ЮГМК».

Цель работы — оценка загрязнения гидросферы сероводородом из сточных вод грануляционной установки и разработка предложений по улучшению качества выпускаемых вод.

Материалы и методы исследования. При рассмотрении водных объектов г. Алчевска была собрана различная информация. Часть данных получена с личным участием авторов, часть — из отчетов экологического мониторинга, а также из общедоступных источников. Массовая концентрация сульфид-ионов и сероводорода в пробах воды определялась с помощью титриметрического метода. Расчеты выполнялись в программе Microsoft Excel. В качестве основного программного средства для создания ГИС-проекта использовалась программа QGIS.

Изложение основного материала.

1. Производство гранулированного шлака. На производительность современных доменных печей существенно влияет своевременность уборки продуктов плавки — чугуна и шлака, которая способствует увеличению полезного объема доменных печей и в результате — росту производства чугуна. Уборку и переработку шлака выполняют на установках грануляции с получением строительного материала — гранулированного шлака.

Гранулированными доменными шлаками называются алюмосиликатные расплавы, которые получают при выплавке чугуна и обращаются в мелкозернистое состояние путём быстрого их охлаждения.

Доменные шлаки являются хорошим сырьем для производства различных изо-

ляционных и строительных материалов, в том числе цемента. В связи с этим они подвергаются грануляции: сухой, воздушной, полусухой либо мокрой. По месту производства грануляция разделяется на внедоменную и припечную.

Припечная грануляция шлака получила развитие в отечественном производстве при строительстве мощных доменных печей и считается наиболее рациональным видом переработки шлака. Она исключает эксплуатацию парка шлаковозных ковшей, что значительно упрощает организацию и удешевляет производство.

Наиболее часто применяют водоструйную грануляцию путем рыхления шлака струями воды в желобах через специальные насадки с давлением 7–8 атм. и расходом воды до 3 м³/т шлака. Желоба делают длиной до 10 м и шириной примерно 0,8 м с уклоном 3°. Пропускная способность — до 3,5 т/мин.

На ООО «ЮГМК» после выплавки чугуна в доменной печи огненно-жидкий шлак по железнодорожному полотну составами из 10-ти ковшей поступает в цех переработки шлаков (ЦПШ). Шлаковые ковши подаются к месту слива на грануляционную установку не позднее чем через 1,5 часа с момента наполнения их шлаком, чтобы шлаковый расплав обладал достаточной жидкоподвижностью.

Грануляция производится на центральной гидрожелобной установке, удаленной от доменных печей на 5 км. Жидкий шлак доставляется к установке в ковшах емкостью 32 м³, выход гранулированного шлака из одного ковша — 28 т.

Мокрую грануляцию шлака осуществляют в открытом грануляционном бассейне, представляющем собой заполненный водой бетонный резервуар прямоугольной формы. Вдоль него с одной стороны проложен железнодорожный путь, по которому подают шлаковозы с жидким шлаком, с другой стороны — два пути для железнодорожных вагонов, в которых вывозят гранулированный шлак. Над бассейном и отгрузочными путя-

ми по эстакадам перемещается мостовой кран (иногда козловый), оборудованный грейфером емкостью 3–4 м³. Жидкий шлак сливают в бассейн, наклоня шлаковые ковши с помощью механизма кантования. Попадающий в воду шлак в результате ее бурного испарения раздробляется на капли размером 1–10 мм. Застывшие гранулы шлака грейферным краном грузят в железнодорожные вагоны. Расход воды составляет 3–4 м³/т шлака. Мощность установки достигает 0,8–1 млн. т шлака в год (в зависимости от размеров бассейна). Недостатком этого способа является высокая влажность (15–35 %) гранулята, что затрудняет его транспортировку (особенно в зимнее время) и требует сушки [8].

2. Водоснабжение ЦПШ и пути поступления загрязнителей в балку Должик. Водоснабжение ЦПШ организовано по оборотной схеме. В состав оборотного цикла входят: насосная станция, первичный отстойник, вторичный пятисекционный отстойник, два резервуара осветленной воды. Дренируя через доменный шлак, отработанная вода по желобам поступает в первичный отстойник. Из первичного отстойника по двум трубопроводам, которые соединяются в общий коллектор, вода поступает в пятисекционный отстойник. После отстаивания вода поступает в резервуары ёмкостью 500 м³ каждый, откуда подаётся через насосную станцию обратно в грануляционные бассейны. На грануляцию шлака вода подается периодически, средний расход оборотной воды составляет 600 м³/ч.

При грануляции часть воды испаряется, а часть тратится на заполнение пор гранулированного шлака. В целом безвозвратные потери воды при грануляции шлака составляют примерно 50 м³/час. За год это составит примерно:

$$50 \text{ м}^3 / \text{ч} \cdot 24 \text{ ч} \cdot 365 \text{ дн.} = 438000 \text{ м}^3 / \text{год.}$$

Компенсация безвозвратных потерь воды в оборотном цикле грануляции шлака и производстве щебня осуществляется из оборотного цикла шламонакопителя.

Пруд грануляционной установки дренирует дренажные воды и периодические переливы из пруда в количестве 2,29 м³/час отводятся в реку Белая через выпуск № 4.

Расход дренажных вод, которые отводятся по балке Должик, каскаду Верхне-Орловского и Нижне-Орловского водохранилищ в реку Белая, составляет:

$$2,29 \text{ м}^3 / \text{ч} \cdot 24 \text{ ч} \cdot 365 \text{ дн.} = 20060,4 \text{ м}^3 / \text{год.}$$

Для аккумуляции дренажные воды поступают в «горячий» пруд. Большая часть воды ставка подается насосами в обратный цикл водоснабжения установки, а часть фильтруется через дамбу ставка и по выпуску поступает в ручей балки Должик, далее в Больничный пруд, затем по обводному каналу проходит снова в ток балки Должик. Сюда же сбрасываются талые и ливневые воды шлаковой горы. На рисунке 1 показано взаимное расположение отвала доменных шлаков металлургического предприятия и водоемов по водотоку балки Должик, где происходит миграция загрязняющих веществ, образующихся в цехе переработки шлаков.

На снимке (ресурс Google Earth Pro) отчетливо видны грануляционная установка, грейдеры, «горячий пруд» и др. Движение водотока по балке Должик происходит в направлении уклона от Ящиковского пруда до Больничного пруда.



Рисунок 1 — Взаимное расположение отвала доменных шлаков и водоемов по водотоку балки Должик

3. Отбор проб и химический анализ сточных вод. Отбор проб воды осуществлялся в определенных местах следующих водных объектов (точки отбора отмечены значком треугольника на рисунке 2):

1) приток реки Белой по балке Должик в месте, где профильтрованная (дренажная) вода из «горячего пруда» грануляционной установки образует запруду в русле реки, которая на сегодняшний день в этом месте заболотилась и заросла растительностью. Вода в запруде бело-жёлтого цвета, что вместе с запахом «тухлых яиц» (по ГОСТ Р 57164-2016 [9]) указывает на высокое содержание в ней загрязняющих веществ, в частности сероводорода;

2) в Больничном пруду в месте выхода воды в обводной канал, ведущий мимо Школьного пруда;

3) в Школьном пруду в месте поступления воды из Исаковского водохранилища на резервные нужды комбината.

Химический анализ проб воды выполнялся по следующим показателям: азот аммонийный, нитриты, нитраты, фосфаты, сероводород, железо общее, а также биохимическое потребление кислорода.

По многим показателям наблюдается значительное превышение предельно допустимых концентраций (ПДК). Следует обратить внимание, что почти во всех пробах присутствует сероводород, особенно в летний период.

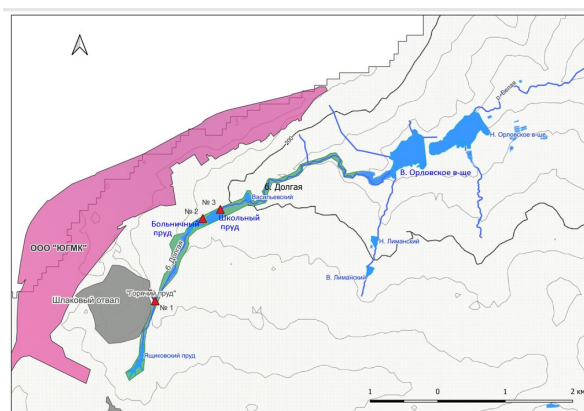


Рисунок 2 — Карта-схема мест отбора проб воды

В природных водах сероводород и сульфиды содержатся в небольших количествах и образуются при разложении органических веществ.

В результате антропогенного воздействия наблюдается высокое содержание сероводорода и сульфидов в сточных водах коммунально-бытового хозяйства, металлургических, химических, целлюлозно-бумажных, кожевенных заводов и т. д.

В воде сульфиды находятся в трех формах: свободного сероводорода, гидросульфид-ионов и сульфид-ионов. Соотношение этих форм зависит от pH. В кислой среде содержание свободного сероводорода резко возрастает, а в щелочной — убывает. При концентрации сероводорода 0,001–0,05 мг/дм³ вода приобретает запах тухлых яиц.

Токсичность сульфидных соединений обусловлена главным образом действием неионизированных молекул сероводорода, а также тем, что в его присутствии в водоеме возникает резкий дефицит кислорода. Минимальной смертельной концентрацией сероводорода для рыб считают 1,0 мг/дм³. При снижении pH воды от 8 до 6 его токсичность повышается в 2,5 раза, а от 8 до 5 — в 16 раз.

Частичная гибель дафний наступает при содержании сероводорода — 1,0 мг/дм³, сульфида натрия — 10,0 мг/дм³, а хирономид — 70,0 и 1000,0 мг/дм³ соответственно [11]. При достижении концентрации сероводорода в воде 1 мг/дм³ у рыб снижается частота дыхания, в результате чего они утрачивают способность усваивать кислород. Дыхательные движения становятся аритмичными, и рыбы погибают. Токсическое воздействие сероводорода приводит к снижению способности рыб сопротивляться возбудителям разных болезней.

4. Подготовка и выполнение измерений. Слянку известной емкости наполняют анализируемой водой до краёв. На месте отбора пробы пипеткой вносят в склянку 1 см³ ацетата кадмия или цинка и

0,5 см³ 25%-ного раствора гидроксида натрия на каждые 100 см³ пробы.

Склянку закрывают так, чтобы под пробкой не оставалось воздушных пузырьков. Содержимое перемешивают перемешиванием. Обработанную таким образом пробу анализируют не позднее, чем через сутки.

Склянку с выпавшим на дно осадком смеси гидроксида и сульфида кадмия откупоривают. Фильтруют, осадок смывают дистиллированной водой на фильтр. Фильтр с осадком переносят в колбу емкостью 250 см³. Добавляют 30 см³ дистиллированной воды, 20 см³ раствора йода (0,1 моль/дм³); 10 см³ раствора хлороводородной кислоты (2:1). Всё хорошо перемешивают и оставляют в темном месте на 5 минут, после чего титруют раствором тиосульфата натрия (0,1 моль/дм³) до светло-жёлтой окраски. Вносят 1 см³ раствора крахмала (0,5 %) и продолжают титровать до обесцвечивания. Параллельно проводят определение холостой пробы.

5. Обработка результатов измерений.

Массовую концентрацию сульфид-ионов и сероводорода в мг/дм³, определённую двумя методами, вычисляют по формуле [10]:

$$\rho_i = \frac{(V_a - V_b)kM(0,1) \cdot 17,04 \cdot 1000}{V - V_1},$$

где V_a — объём раствора тиосульфата натрия, израсходованного на прибавленный объём раствора йода, пошедшего на титрование холостой пробы, см³;

V_b — объём раствора тиосульфата натрия, израсходованного при титровании избытка йода, пошедшего на титрование анализируемой пробы, см³;

k — поправочный коэффициент;

M — концентрация титрованного раствора тиосульфата натрия, моль/дм³;

V — ёмкость склянки для пробы, см³;

V_1 — объём прибавленных консервирующих реактивов, см³.

Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1
Результаты измерений содержания сероводорода в воде

Место отбора пробы	Концентрация сероводорода в пробе, мг/дм ³
№ 1 — дренажные воды с ЦППШ	42,8
№ 2 — Больничный пруд	1,08
№ 3 — Школьный пруд	0,67

Согласно разрешающим документам, предельно допустимый сброс (ПДС) по выпуску № 4 (дренажные воды цеха переработки шлака, место отбора проб № 1) составляет 74,5 мг/дм³. Результат проведённого нами анализа показал, что сброс дренажных вод грануляционной установки не превышает ПДС, но тем не менее имеет большое влияние на экологическое состояние водотока балки Должник. Это подтверждается исследованиями сточных вод ООО «ЮГМК» [6], выполненными при помощи метода биотестирования на дафниях. Авторами установлено, что количество погибших дафний за 96 часов биотестирования составило 100 % от контрольной группы. Это доказывает, что сточные воды цеха переработки шлака оказывают сверхвысокотоксичное влияние на тестируемые организмы.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) сероводорода в поверхностных водах равна 0,05 мг/дм³. Как показывают данные таблицы 1, в пробах Больничного и Школьного прудов имеет место превышение ПДК по сероводороду. На Больничный пруд непосредственно оказывает влияние производство гранулированного шлака ООО «ЮГМК2». В Школьный пруд поступает вода Исаковского водохранилища с высоким содержанием органических веществ, дефицит окислителей в теплое время года приводит к обильному выделению сероводорода в донных отложениях.

6. Рекомендации по улучшению качества сточных вод грануляционной установки. В зависимости от рН очищаемой воды и концентрации сульфидов можно использовать различные технологические схемы очистки и режимы работы установок водоочистки [12].

Реагентные способы очистки состоят в том, что в очищаемую воду вносятся химические вещества, вступающие в реакцию с сульфидами и сероводородом с образованием нерастворимых осадков и/или коллоидов. То есть при реагентной очистке стоков происходит их нейтрализация. Данный способ часто применяется в качестве заключительного этапа после механической очистки. При сильном загрязнении добавляется этап биологической очистки. Комбинирование различных методов позволяет повысить качество очистки.

Ионный обмен (ионообменная сорбция) — процесс обмена между ионами, находящимися в растворе, и ионами, присутствующими на поверхности твердой фазы (ионита). Этот процесс протекает на поверхности материалов, называемых ионообменными. Извлечение из сточных вод загрязнений происходит с помощью ионитовых фильтров.

Метод позволяет извлекать из сточных вод ценные компоненты (мышьяк, фосфор, ПАВы, радиоактивные вещества, цветные металлы). Метод применяется для очистки сточных вод металлургических, химических, машиностроительных и других предприятий.

Наибольшее значение для очистки сточных вод и процессов водоподготовки в настоящее время имеют синтетические иониты, к которым относят ионообменные смолы.

Существует два вида ионообменных смол: катионитные и анионитные. Катио-

нитные смолы (катиониты) предназначены для устранения загрязняющих воду катионов, а анионитные смолы (аниониты) — для устранения анионов.

Таким образом, процесс ионообменной очистки заключается в извлечении из очищаемой воды ионов-загрязнителей и замене их на другие ионы, не влияющие на качество воды.

Выводы и направление дальнейших исследований. На грануляционной установке ООО «ЮГМК» не предусмотрена система очистных сооружений, поэтому вода, дренажирующая в балку Должик, загрязнена большим количеством вредных веществ, содержащихся в раскисленном шлаке.

В Больничном пруду наличие вредных веществ заметнее всего, поскольку стоячая вода способствует заилению, накоплению на дне водоема загрязнителей и обмену ими при механическом воздействии, изменении температуры, состава воды и пр. По этим причинам требуется срочная чистка дна водоема. Воды Школьного пруда не соприкасаются с водами балки Должик и имеют меньшую концентрацию сероводорода. Следовательно, именно дренажи грануляционной установки приносят наибольшее количество сероводорода в гидросферу региона.

В ходе дальнейших исследований будет проведена оценка состава сточных вод из других источников сброса вод металлургического предприятия ООО «ЮГМК». Полученные данные будут заноситься в геоинформационную систему, разрабатываемую с использованием программы QGIS. Это позволит создать эффективный инструмент для управления природопользованием и охраной окружающей среды в регионе.

Список источников

1. Рязанов А. В., Завершинский А. Н. Изучение процесса интенсификации сероводородной коррозии в присутствии сульфатвосстанавливающих бактерий // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. № 5. С. 2319–2321.

2. Электрохимическая очистка природных вод от сероводорода / М. А. Гусейнов [и др.] // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. 2010. № 1 (10). С. 24–27.

3. Вертинский, А. П. Физико-химические методы очистки сточных вод: проблемы, современное состояние и возможные пути совершенствования // Инновации и инвестиции. 2019. № 11. С. 257–261.

4. Разработка гидроэкологической ГИС и ее использование в экологическом мониторинге предприятий черной металлургии / Л. Е. Подлипенская, Н. П. Кусайко, Н. А. Филатова, С. П. Золочевский // Экологический вестник Донбасса. 2022. Вып. 5. С. 33–42.

5. Смирнова И. В., Вознюк Ю. С. Анализ некоторых мировых и региональных водных проблем // Экологический вестник Донбасса. 2021. № 2. С. 50–59.

6. Интегральная оценка качества сточных вод Алчевского металлургического комбината и поверхностных вод водоемов г. Алчевска методом биотестирования / В. С. Федорова, С. С. Швыдченко, И. А. Дубовик, Т. С. Олейник // Экологический вестник Донбасса. 2022. № 4. С. 56–66.

7. Бальбухов К. С., Капранов С. В. Экологическая и гигиеническая оценка качества производственных сточных вод и открытых водоемов с использованием метода биотестирования // Вода и водоочистные технологии: Научно-технические вестн. 2012. № 2 (8). С. 30–39.

8. ТИ 229-Д-031-13-2018. Переработка доменного шлака с получением гранулированного доменного шлака. Алчевск : Филиал № 12 ЗАО «Внешторгсервис», 2018. 19 с.

9. ГОСТ Р 57164-2016. Вода питьевая. Методы определения запаха, вкуса и мутности. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200140391> (дата обращения: 14.09.2023).

10. Болезни рыб : справочник / Г. В. Васильков [и др.] ; под ред. В. С. Осетрова. М. : Агропромиздат, 1989. 288 с.

11. ПНД Ф 14.1:2.109 97 21.03.1997. Государственный Комитет РФ по охране окружающей среды. Методика выполнения измерений массовых концентраций сероводорода и сульфидов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с N,N-диметил-п-фенилендиамином. URL: <https://base.garant.ru/70865802/> (дата обращения: 14.09.2023).

12. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков : учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки дипломированных специалистов «Защита окружающей среды» и «Безопасность жизнедеятельности» / Д. А. Кривошеин [и др.]. 2-е изд., стер. М. : Высшая школа, 2008. 344 с.

© Золочевский С. П., Михалева М. А., Подлипенская Л. Е.

Рекомендована к печати к.х.н., зав. КМНИЛ НЦМОС ДонГТУ Смирновой И. В., д.м.н., и.о. гл. врача ГС «Алчевская городская СЭС» Капрановым С. В.

Статья поступила в редакцию 12.10.2023.

Zolocheskiy S. P., Mikhalyova M. A., Ph.D. Podlipenskaya L. Ye. (DonSTU, Alchevsk, LPR, Russia, lida.podlipensky@gmail.com)

ECOLOGICAL ASSESSMENT AND DEVELOPMENT OF RECOMMENDATIONS FOR REMOVING THE HYDROGEN SULFIDE FROM THE WASTEWATER OUTGOING FROM THE BLAST FURNACE SLAG GRANULATION PLANT

The production of granulated slag and the ways in which wastewater enters the hydrosphere from the slag granulation plant of YuGMK LLC is considered. Sampling and chemical analysis of water in various sections of the Dolgaya gulch are described. The results of the analysis and the conclusions drawn on their basis about the contamination extent of hydrosphere objects with hydrogen sulfide are presented, and recommendations are given to reduce its negative impact on the environment.

Key words: hydrosphere, granulating plant, pollution, wastewater, granulated slag, chemical analysis, hydrogen sulfide, reagent purification, ion exchange.