

## МОНІТОРИНГ КОАГУЛЯЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ПРОЦЕСІВ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА

<sup>1</sup>Криворізький національний університет

*В останні роки проблема стічних вод від металургійних підприємств набуває все більшої гостроти та актуальності у всьому світі, зокрема і в Україні. У процесі проведення виробничої діяльності сучасне металургійне підприємство споживає чималу кількість води, більша частина якої в результаті стає забрудненою різними речовинами. У разі попадання їх в навколишнє середовище екології завдається величезна та непоправна шкода, і тому стічні води підлягають обов'язковому очищенню. Щоби забезпечити очищення, необхідно використати спеціальне обладнання та технологічні комплекси, за допомогою яких досягаються встановлені нормативи забруднення стоків, визначені у відповідних документах. Основною метою роботи є оцінка ефективності титанвмісних коагулянтів у процесах очищення вод високотемпературних металургійних процесів від зважених речовин. Вибір об'єкта обумовлений величезними обсягами утворення стічних вод та високим ступенем їхнього забруднення. Джерелом багатьох екологічних проблем, пов'язаних з утилізацією стічних вод є металургійні підприємства. Технологічні процеси виробництва практично всіх напрямів металургії припускають утворення стоків, забруднених різними речовинами. На сьогодні промислове забруднення стічних вод є однією з найсуттєвіших загроз екологічному стану довкілля. Антропогенні фактори забруднення стічних вод досить різноманітні і призводять до наявності в них механічних, хімічних та біологічних домішок, зазвичай, вони містяться в стоках комплексно, в різних концентраціях, що суттєво ускладнює вирішення проблеми очищення стічних вод. Промислові підприємства, згідно з чинним законодавством, повинні обов'язково використовувати очисні споруди, що дозволяють нейтралізувати негативний вплив стоків. Ця вимога, на жаль, далеко не завжди виконується у повному обсязі. В рамках роботи проведено оцінку можливості реагентного очищення пластових стічних вод з використанням традиційних (оксихлорид алюмінію) та інноваційних (комплексних титанвмісних) коагулянтів. Встановлено, що домішка сполук титану дозволяє майже у 2 рази знизити ефективну дозу оксихлориду, з незначною втратою ефективності очищення (трохи більше 5 %).*

**Ключові слова:** стічна вода, аналіз, коагуляція, відбори, очищення, забруднення.

### Вступ

Одним з основних джерел прісної води Криворіжжя є річка Інгулець, зі створеними на ній водосховищами. Площа водосховища складає 26,9 км<sup>2</sup>, повний об'єм 308,5 млн м<sup>3</sup>, тобто воно є найбільшим у районі. Середня глибина водосховища становить близько 6,88 м, а максимальна глибина — 19,1 м. Воду з водосховища використовують для зрошення у сільському господарстві та в промислових цілях. Водосховище є дуже важливим для недопущення техногенної катастрофи на річці Інгулець, адже його води використовують для промивки русла річки для розбавлення високо мінералізованих вод, які надходять до неї зі ставків накопичувачів шахтних вод. Щорічно в річку Інгулець скидається значна кількість неконтрольованих промислових та господарсько-побутових стоків. Обсяг скиду забруднених стічних вод промисловими підприємствами міста Кривого Рогу до поверхневих водних об'єктів, згідно зі статичною звітністю підприємств 2 ТП-водгосп, у 2018 році склав 10,7 млн м<sup>3</sup> (що становить 1,8 % від загального обсягу скиду по Україні), з них — 4,7 млн м<sup>3</sup> становили шахтні води. Як наслідок, мінералізація одного з основних джерел питної води Кривого Рогу Карачуновського водосховища за рік зростає загалом на 0,1...0,15 г/л. Тому, щороку відбувається збільшення обсягів високомінералізованих вод, які дренують у ґрунт. Динаміку показників забруднення водного середовища (за даними Регіональної доповіді про стан навколишнього природного середовища у Дніпропетровській області за 2021 рік) показано на рис. 1.

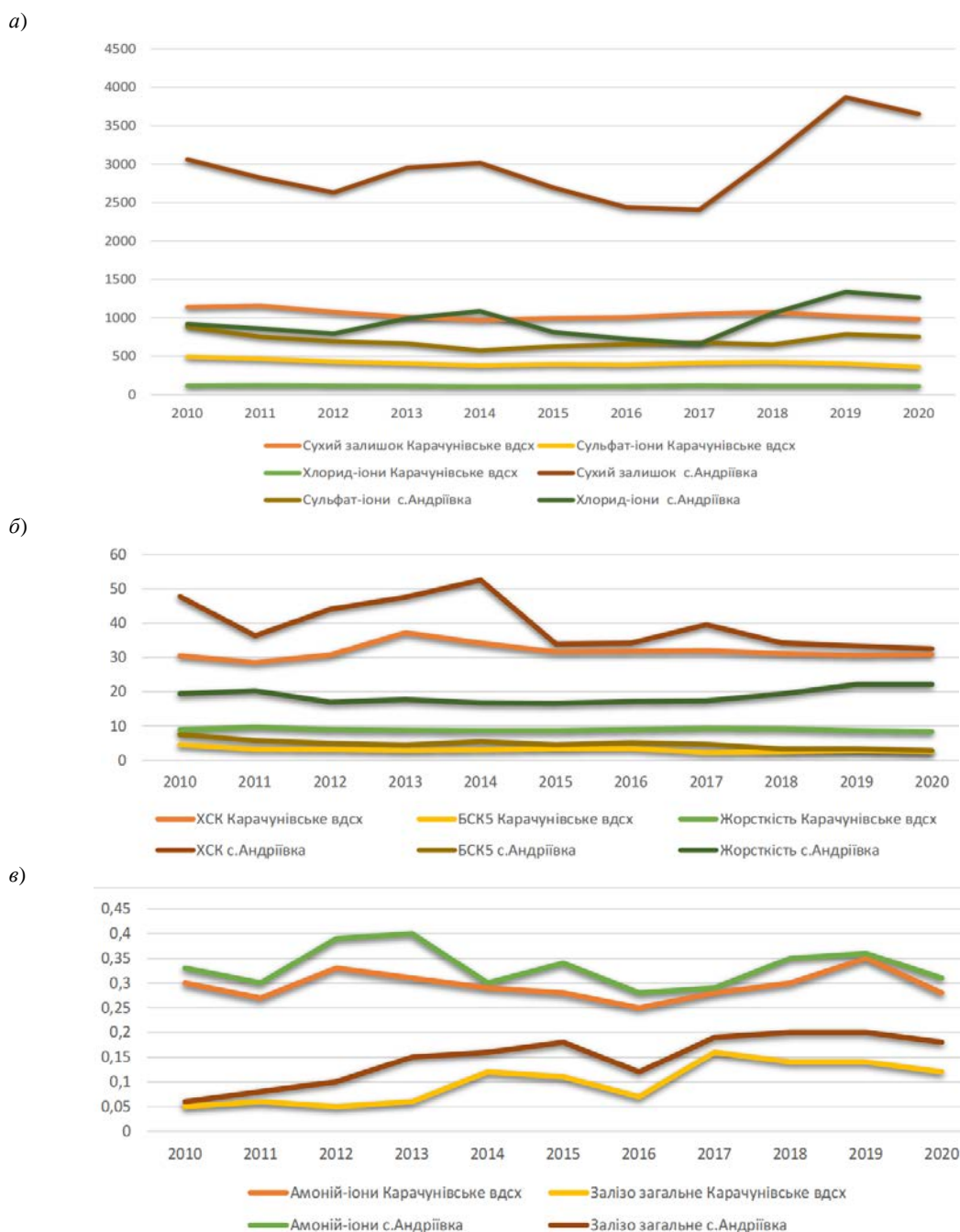


Рис. 1. Динаміка показників забруднення Карачунівського водосховища та гідропосту с. Андріївка за 2010—2020 р.:  
 а — по сульфат-іонам, хлорид-іонам та сухому залишку; б — по ХСК, БСК5, та жорсткості;  
 в — по амоній-іонам та залізу загальному

Постійним джерелом забруднення річки є обвідний канал, в який скидають промислові стоки великі металургійні підприємства міста, основним з яких є «АрселорМіттал Кривий Ріг» з об'ємом стоків від 55 до 83 млн м<sup>3</sup>/рік. Наслідком забруднення є виникнення негативної екологічної ситуації, яка склалася з водними ресурсами Криворіжжя. Це пов'язано із замулюванням русла річок, накопиченням важких металів у донних відкладеннях водосховища, а також розміщенням побутових відходів на берегах, що спричиняє засмічення та забруднення водного басейну. Оскільки, ця проблема постійно потребує вдосконалення, «АрселорМіттал Кривий Ріг» встановив та ввів в експлуатацію ще один пост контролю за якістю стічної води (рис. 2). Тобто, впровадження інноваційної автоматизованої системи моніторингу стало абсолютним новаторством в Україні. Інвестиції становили 12,2 млн грн.

На цих постах встановлено нове обладнання таких світових виробників: Nach Lange (Німеччина), Seibold Composer (Австрія), SYSTEA (Італія), Sontek (США). Це обладнання проводить моніторинг за такими показниками: рН (водневий показник), залізо, нафтопродукти, хлориди, темпера-

тура, завислі речовини. Показники, за якими ведеться моніторинг, передаються на сервер в автоматичному режимі для аналізу зацікавленими сторонами.

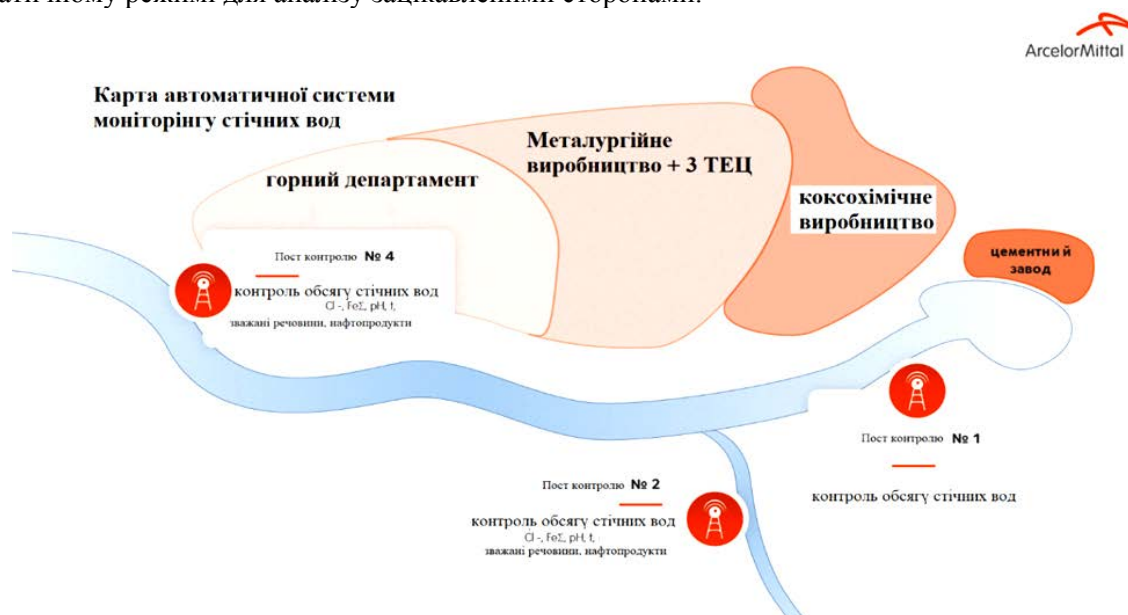


Рис. 2. Карта автоматичної системи моніторингу стічних вод

Відбирання води проводяться через труби на різних глибинах, залежно від рівня води в каналі. За допомогою насоса вода з каналу подається в проточну камеру. Інформація оновлюється кожні 15 хвилин. Для очищення датчиків від забруднень використовується система подачі стисненого повітря. Пост контролю обладнано автоматичним пробовідбірником, який призначений для відбору та зберігання проб води у ємностях для подальшого лабораторного аналізу. Програмне забезпечення дозволяє налаштувати автоматичний пробовідбірник на роботу з відстроченням старту та необхідною періодичністю відбору.

Керує постовим обладнанням універсальний комунікативний модуль. Цей модуль збирає та веде первинну обробку показників від засобів вимірювальної техніки, та передає на сервер по каналу GPRS інформацію про вміст забруднювальних речовин у стічних водах. Модуль також може керувати допоміжним постовим обладнанням. На випадок відключення живлення в ньому передбачено резервний бензогенератор. Завдяки бензогенератору, протягом чотирьох годин з припинення електропостачання, пост контролю може працювати.

Паралельно з системою моніторингу на підприємстві значну увагу приділяють процесам очищення вод різного походження. У процесах очищення стічних вод застосовують коагуляцію солями алюмінію, також часто використовують солі заліза II і III (сульфат/хлорид).

Незважаючи на високу ефективність та низьку вартість, ці реагенти мають низку обмежень. Так, наприклад, солі заліза мають високу корозійну активність, а сполуки алюмінію погано працюють за знижених температур [1].

Одним з перспективних напрямів підвищення ефективності очищення води є використання коагулянтів (флокулянтів) на основі сполук кремнію (активна кремнієва кислота) та продуктів гідролізу сполук титану. Основною перевагою таких реагентів є їхня висока ефективність та широкий діапазон рН [2]. До найперспективніших напрямів використання таких реагентів можна віднести очищення стічних вод від гальванічних виробництв [3].

Основною метою роботи є оцінка ефективності титанвмісних коагулянтів у процесах очищення вод високотемпературних металургійних процесів від зважених речовин. Вибір об'єкта обумовлений величезними обсягами утворення стічних вод та високим ступенем їхньої забрудненості. Варто зазначити, що нові коагулянти на основі чотиривалентних іонів (цирконій і титан) почали з'являтися на ринку, хоча вони ще комерційно неконкурентоспроможні.

### Результати досліджень

У солей заліза, як коагулянтів є переваги перед солями алюмінію: вони забезпечують кращі результати за низьких температур води; мають ширший діапазон оптимальних значень рН середо-

вища; виявляють більшу гідравлічну пружність та міцність пластівців; здатні вилучати спричинені сірководнем запахи і присмаки; вони також мають широкі можливості для очищення води з різним діапазоном сольового складу.

Для глибокого пом'якшення води у процесі водопідготовки для котлів трьох ТЕЦ підприємства «АрселорМіттал Кривий Ріг» багато років застосовували традиційну технологію натрій-катионування на сульфокатіонітах вітчизняного виробництва в більшості. Покращення сульфокатіонітів у стандартних паралельнопотокових фільтрах дає змогу знизити загальну жорсткість води до  $0,1 \text{ ммоль/дм}^3$  у одноступінчастому процесі та до  $0,01 \text{ ммоль/дм}^3$  — натрій-катионуванням у двоступінчастому процесі. Одним з найперспективніших методів одночасного видалення карбонатної жорсткості, лужності та часткового знесолення води для котелень, є її оброблення на карбоксильних катіонітах, які регенеруються сірчаною кислотою.

На підприємстві «АрселорМіттал Кривий Ріг» проводили досліди для отримання коагулянту з відходів промислового водоочищення — шламів, які раніше піддали компостуванню, фільтруванню (для підвищення чистоти) та подальшій обробці сірчаною кислотою (до 1 кг шламу додали 3,6 кг 40 %-ї сірчаної кислоти). Охолоджений шлам до кислоти вносили поступово, для запобігання утворення піни у розчині. В процесі досліду відбувався підігрів суміші протягом 7 годин за температури кипіння розчину ( $t_{\text{нагріву}} 160 \dots 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Після досліду відбувалось поступове охолодження, отриманий осад відокремлювали у вакуумі на керамічному фільтрі. В результаті отримали розчин коагулянту з вмістом алюмінію  $34 \text{ г/дм}^3$  і заліза  $16 \text{ г/дм}^3$ , який використовували як алюмінієво-залізний коагулянт.

Результати проведених дослідів аналізували за критерієм ефективності вилучення коагулянтів зі шламів, їхнього відновлення, регенерацію та подальшу ефективність використання. Ефективність залізовмісних коагулянтів була на  $10 \dots 15 \%$  нижче порівняно з початковими показниками.

Паралельно пробну коагуляцію проводили на лабораторному флокуляторі. Час швидкого перемішування 2 хвилини, утворення пластівців — 7 хвилин, відстоювання 15 хвилин. Фільтрування насадкової частини через фільтр 10 мкм. Вміст нерозчинних речовин визначали фотометрично (портативний турбідиметр-мутномір). Вміст зважених частинок понад 100 мкм становив  $2,36 \text{ г/л}$  (частки породи), а вміст частинок з розміром менше 5 мкм становив  $221 \text{ мг/л}$ , солеміст —  $21 \text{ г/л}$ , вміст мазутопродуктів —  $131 \text{ мг/л}$ .

Реагентну обробку води проводили після попереднього відділення мазутопродуктів та великих частинок з поверхні, методом відстоювання протягом 30 хв. Початковий вміст завислих речовин  $116 \text{ мг/л}$ .

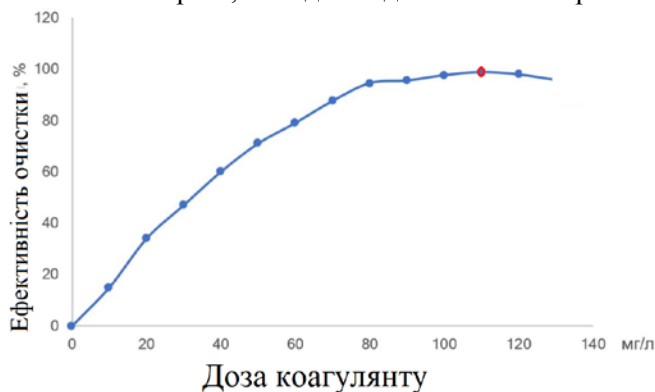


Рис. 3. Вплив дози коагулянту на ефективність очищення

Як вихідні зразки взято водні розчини оксихлорид алюмінію (АА-18 середньоосновний). Дані щодо ефективності видалення дисперсних частинок зі зразка стічної води, взяті з проби стічних вод. Залежність від введеної дози коагулянту показано рис. 3.

З даних діаграми видно, що максимальна ефективність очищення ( $99 \%$ ) спостерігається за дози реагенту  $100 \dots 110 \text{ мг}$ , подальше збільшення дози коагулянту призводить до зниження ефективності

очищення, через різке зниження рН та створених процесів перезарядки колоїдних агрегатів.

Подальшим етапом експериментів стало оцінювання впливу домішки продуктів гідролізу сполук титану (далі ПГСТ) на ефективність очищення. В результаті попередніх експериментів над стічними водами від високотемпературних металургійних процесів встановлено, що домішка сполуки титану дозволяє знизити дозу основного компонента, при цьому маса домішки не має перевищувати  $10 \%$  мас.

З даних таблиці видно, що домішка продуктів гідролізу сполуки титану у кількості до  $5 \%$  маси, дозволяє майже вдвічі знизити ефективну дозу реагенту, при цьому зниження максимально можливої ефективності очищення не перевищувало  $5 \%$  і перебувало в межах похибки експерименту.

**Вплив домішки продуктів гідролізу сполуки титану на ефективність очищення**

Доза оксихлорида, мг(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/л	Доза ПГСТ мг(TiO <sub>2</sub> )/л	Доля модифікованої домішки, %	Ефективність очищення
50	1	2,1	78,9
50	2	3,9	86,7
50	3	5,8	94,6
50	4	7,5	75,1
60	1	1,7	94,1
60	2	3,3	96,8
60	3	4,9	97,4
60	4	6,4	71,2

**Висновки**

На підставі отриманих даних, можна зробити висновки про високу перспективність застосування комплексних коагулянтів на основі оксихлориду алюмінію та продуктів гідролізу титану в процесах очищення високотемпературних металургійних вод. А застосування системи безперервного, автоматичного, кількісного і якісного моніторингу складу стічних вод дозволяє виявляти основні джерела скидання забруднювальних речовин і приймати ефективні рішення щодо виробничих технологій. Комплексне застосування вищерозглянутих технологій покращує екологічну ситуацію на Криворіжжі.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ**

- [1] *Правила охорони поверхневих вод від забруднення зворотними водами*, Постанова Кабінету Міністрів України № 465 від 25.03.1999 р.
- [2] Л. А. Кульський, В. Ф. Накорчевская, В. А. Слипченко, *Активная кремнекислота и проблема качества воды*. Киев, Украина: Наук. думка, 1969, 235 с.
- [3] ВВР, *Водний кодекс України* (зі змінами та доповненнями, внесеними Законом України від 7 грудня 2000 р. № 2120-III), 2001, № 2-3, Ст. 1.
- [4] Український науковий центр охорони вод, КНД 211.0.009-94 *Охорона навколишнього природного середовища та раціональне використання природних ресурсів. Гідросфера. Вибір проб для визначення складу і властивостей стічних та технологічних вод. Основні положення*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: [https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id\\_doc=53448](https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=53448).
- [5] Український науковий центр охорони вод, КНД 211.1.2.008-94 *Гідросфера. Правила контролю складу і властивостей стічних та технологічних вод*.

Рекомендована кафедрою екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 29.03.2024

**Ялова Альона Миколаївна** — канд. техн. наук, доцент кафедри теплоенергетики, e-mail: al.yalovaya@knu.edu.ua ;

**Бондар Наталія Василівна** — старший викладач кафедри теплоенергетики, e-mail: nbndar2013@gmail.com .  
Криворізький національний університет, Кривий Ріг

## Monitoring and Coagulation Treatment of Wastewater of Metallurgical Production Processes

<sup>1</sup>Kyryvi Rih National University

*In recent years, the problem of wastewater from metallurgical enterprises is becoming increasingly acute and relevant all over the world, including Ukraine. In the process of production, modern metallurgical enterprise consumes a considerable amount of water, greater part of it becomes contaminated with various substances. When they get into the environment, huge and irreparable damage is caused to the ecology, therefore wastewater is subjected to treatment. To ensure treatment, it is necessary to use special equipment and technological complexes, with the help of which the established norms of sewage pollution, defined in the relevant documents, are achieved. The main goal of the work is to evaluate the effectiveness of titanium-containing coagulants in the processes of water purification of high-temperature metallurgical processes from the suspended substances. The choice of the object is due to huge volumes of generated wastewater and high degree of their pollution. Metallurgical enterprises are the source of many environmental problems related to wastewater disposal. Technological production processes of almost all areas of metallurgy involve the generation of the wastewater contaminated with various substances. Today, industrial pollution of wastewater is one of the most significant hazards for the environment. Anthropogenic factors of wastewater pollution are quite diverse and lead to the presence of mechanical, chemical and biological impurities in them. As a rule, wastewater contains hazard substances in complex, different concentrations, which significantly complicates the solution to the problem of wastewater treatment. Industrial enterprises, according to the current legislation, must necessarily use treatment facilities, enabling to neutralize the negative impact of the effluents, but this requirement, unfortunately, is not always fully fulfilled. As part of the work, the assessment of the possibility of reagent treatment of reservoir wastewater using traditional (aluminum oxychloride) and innovative (complex titanium-containing) coagulants was carried out. It was established that the addition of titanium compounds allows to reduce the effective dose of oxychloride by almost 2 times, with a slight loss of cleaning efficiency (a little more than 5 %).*

**Keywords:** waste water, analysis, coagulation, selection, purification, pollution.

**Yalova Alyona M.** — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor of the Chair of Heat and Power Engineering e-mail: al.yalovaya@knu.edu.ua ;

**Bondar Nataliya V.** — Senior Lecturer of the Chair of Heat and Power Engineering, e-mail: nbndar2013@gmail.com