

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОКОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Загорская Елизавета Павловна,

канд. биол. наук,

доцент кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение»

ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»,

Тольятти

Трифонов Владимир Валерьевич

магистрант,

ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»,

Тольятти

В настоящее время в связи с ухудшением экологической обстановки, с увеличением техногенной экспансии на окружающую среду, остро обозначились вопросы качества очистки сточных вод предприятий промышленного комплекса. Низкое качество очистки сточных вод приводит к изменению биоценозов поверхностных вод, к изменению режима функционирования водотоков. При этих нарушениях истощаются запасы пресной воды, как природного ресурса, в следствии чего природные объекты теряют свое первоначальное состояние, исчезают виды гидробионтов, которые участвуют в самоочищении водоемов [1].

В любом производстве образуются сточные воды (СВ). В промышленных сточных водах присутствуют вещества высокого класса опасности, поступая в водные объекты, токсиканты оказывают губительное воздействие на экосистемы водных объектов. Производственные стоки многокомпонентного состава характеризуются повышенной токсичностью, труднее поддаются очистке, чем сточные воды централизованной системы водоотведения. Разнообразный подход к выбору технологий позволяет снизить экологический ущерб, наносимый загрязняющими веществами в СВ, на биологические водные

объекты. Эффективность очистки смешанных стоков заключается в применении комплексных технологий.

Актуальность экологических проблем очистки сточных вод диктует необходимость применения нестандартных технологий очистки сбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями. Для того, что очистить многокомпонентные стоки необходимо применять различные методы очистки. Комплексность заключается не только в общем анализе и оценке сброса загрязняющих веществ, но и в применении специфических методов для очистки стоков промышленных предприятий. Такой подход, учитывающий состав загрязнителей, позволяет повысить качество очистки. Несмотря на интегрированный состав стоков, можно подобрать технологии переработки СВ и это решение позволит уменьшить концентрации загрязняющих веществ.

Цель работы: провести исследование качества сточной воды смешанного типа для разработки технических решений повышение качества очистки многокомпонентных стоков путем применения коагулянтов.

Описание объекта исследования

Объектом исследования является регулирующая емкость (условное название «Копань»), в которую направляются смешанные потоки сточных вод предприятий Северного промышленного узла (СПУ) г.о. Тольятти. В емкость по единой самотечной канализационной сети транспортируются стоки более 7 предприятий, выпускающие продукцию различного вида. В числе абонентов состоят крупные химические предприятия и организации малого бизнеса.

Промышленные стоки предприятий Северного промузла поступают по закрытому коллектору и открытому каналу в рабочую секцию регулирующей емкости. Далее через насосную станцию откачиваются в Саратовское водохранилище, не проходя дополнительную очистку. Такое направление потока СВ является основным недостатком существующей технологической цепочки, так как в природный поверхностный водный объект поступают загрязненные стоки.

Согласно проекту (1971 г) общий объем регулирующей емкости должен был составить 700 тыс. м³ и рассчитывался на: прием дождевых вод

объемом 230 тыс. м³, условно-чистых сточных вод – 20 тыс. м³, условно-чистых в случае аварии на напорном трубопроводе – 175 тыс.м³, запас на случай выпадения осадков редкой повторяемости – 270 тыс. м³. Накопительная ёмкость рассматривалась как резервуар для полива сельскохозяйственных полей орошения в теплый период года.

Регулирующая емкость представляет собой котлован, разделенный дамбой на две секции – рабочую и резервную. По периметру имеется частичная обваловка железобетонными плитами, по окружности произрастают высшие водные растения семейства осоковых. Ливневые сточные воды Северного промышленного узла поступают в регулируемую емкость по каналу в рабочую секцию. Забор стоков существующей насосной станцией также осуществляется из второй секции. Резервная секция используется только как накопительная и в межливневые периоды уровень воды в этой части регулирующей емкости значительно падает. Основные морфометрические показатели регулирующей емкости «Копань» представлены в таблице 1/

Таблица 1 – Морфометрические показатели регулирующей емкости

Характеристика	Показатели
Площадь водного зеркала	129375 м ²
Глубина	3-4 м
Объем сточных вод	271 тыс. м ³
количество промышленных и дождевых сточных вод	10101,3 тыс.м ³ /год.
Общая площадь емкости	30 га

Регулирующая емкость предназначена для усреднения расхода и состава поступающих сточных вод. Объемы поступающих стоков со всех абонентов непостоянные, поэтому уровень воды в емкости не регулируется, при

повышении поступлений стоков обе секции наполняются как сообщающиеся резервуары. Уровненный режим поддерживается согласно химическим показателям: при высоких показателях загрязняющих веществ сброс из емкости снижается, при показателях в пределах нормы – сброс увеличивается.

Официальные сведения о возможности использования сточной воды для хозяйственных нужд садово-огороднических участков отсутствуют. Рекреационное и рыбохозяйственное водопользование емкости не предусмотрено.

В регулирующей емкости осуществляется механическая очистка вод за счет естественного оседания грубых примесей и взвешенных веществ.

В настоящее время с целью обеспечения соблюдения требований природоохранного законодательства ПАО «КуйбышевАзот» выполняет строительство очистных сооружений сточных вод Северного промышленного узла г.о. Тольятти в районе регулирующей емкости («Копань»). Проектом предусмотрено введение в технологическую схему физико-химической очистки с применением коагулянтов и стадии биологической очистки. В соответствии с проектом, предлагается реконструкция существующей двухсекционной отстойно-регулирующей емкости и строительство комплекса, в состав которого включены установки механической очистки и реагентного хозяйства. С целью обеспечения качества очистки сточных вод перед сбросом в открытый водный объект в технологическую схему введены новые сооружения биологической очистки (аэротенки), сооружения доочистки и обработки осадка.

Регулирующая емкость «Копань» не является гидротехническим сооружением, ее можно отнести к природно-технической системе (ПТС). Проведенные наблюдения показали, что в регулирующей емкости происходят гидрохимические и биологические процессы с синергическим эффектом, присущие как природным экосистемам, так и искусственным техническим объектам.

Материал и методы исследования

Исследования качественных показателей состояния сточных вод и донных отложений в накопительной емкости проводились в период с апреля по сентябрь 2019 г. При обработке результатов анализов применяли аттестованные методики. Экспериментальные исследования проводили с использованием современного оборудования, методик количественного и качественного химического анализа. Известно, что качество сточных вод невозможно оценить по одному показателю [5]. В соответствии с этим исследование стоков в регулирующей емкости для получения достоверной характеристики экологического состояния проводили по нескольким направлениям: исследовали состав СВ по физико-химическим показателям, определяли концентрацию взвешенных веществ, исследовали состав донных отложений.

На качество очистки влияют такие факторы, как температурные условия, возможные каталитические эффекты присутствия металлов, а также наличие активных окислителей [1]. При разработке методологии исследования учитывали вероятность синергизма химического взаимодействия составляющих примесей сточных вод, что отразилось на выборе коагулянта и внесении технического предложения о дополнительной стадии очистки методов очистки необходимо учитывать свойства всех загрязняющих компонентов.

Отбор грунта и воды осуществляли по общепринятым гидробиологическим методикам, ГОСТам, ПНД [7,2,10].

Качество смешанных сточных вод оценивали по показателям: концентрации сульфатов, хлоридов, фосфатов катионов Fe , катионов Pb, концентрации взвешенных веществ [11,12,13,14].

Определяли концентрацию взвешенных веществ [9,15].

Проводилось исследование состава донных отложений [8].

Результаты исследования.

Пробы смешанных стоков и донных отложение отбирали одновременно. Результаты проведенных анализов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико – химические показатели качества стоков

Показатель	Результат		Нормативы		
	Сточные воды из емкости	Водная вытяжка из донных отложений	Хозяйственно-питьевые	Коммунально-бытовые	Рыбохозяйственные
рН	10	10	6,5-8,5		
Сульфаты	более 400,1	более 400,5	500 мг/л		100 мг/л
Хлориды	10-50	более 100,3	350 мг/л		300 мг/л
Фосфаты	0,1-10	10-45	45 мг/л		0,2 мг/л
Железо	0,05	0,2	1,0 мг/л		0,1 мг/л
Свинец	0,5	0,1	-		-

Результаты анализов показали, что в сточной воде наблюдалось превышение таких показателей как рН, сульфаты, свинец и фосфаты, что объясняется непостоянством состава поступающих в регулируемую емкость стоков и изменяющимся гидрологическим режимом.

Исследование состава донных отложений.

Пробы донных отложений (ДО) отбирали в трех точках: на глубинах 3 м, 2 м, и с отмели. Проведен анализ рентгеноспектральным методом [8]. Данные приведены в таблице 3.

В границах регулирующей емкости процессы осадконакопления происходят под влиянием естественного процесса седиментации твердых частиц. Основные донные отложения накапливаются на глубинах от 2 м до 3-4 м. За счет непостоянного уровня режима осадки с отмели смываются в более глубокие горизонты емкости.

Влажность осадков колеблется в пределах 80-85%. По цвету осадки черные, с характерным гнилостным запахом.

Таблица 3 – Показатели веществ в донных отложениях

вещество	Глубина 3 м, %	Глубина 2 м, %	Отмель, %
CaO	53,506	50,968	59,751
SiO ₂	18,702	19,301	16,855
SO ₃	6,739	6,358	4,331
Al ₂ O ₃	6,337	6,698	4,866
Fe ₂ O ₃	6,001	5,927	5,305
MgO	2,985	3,286	2,912
Na ₂ O	1,618	1,845	-
P ₂ O ₅	1,477	2,896	2,372
K ₂ O	0,758	0,654	0,660
ZnO	0,581	0,619	0,375
TiO ₂	0,432	0,430	-
SrO	0,301	0,269	0,327
Cr ₂ O ₃	0,123	0,099	0,157
MnO	0,114	0,118	0,120
CuO	0,074	0,061	0,050
PbO	0,044	0,046	0,039
Br	0,025	0,009	-
V ₂ O ₅	0,021	0,024	0,026
RbO	0,003	0,046	0,039

Из таблицы видно, что наиболее высокий процент в донных отложениях относится к CaO и SiO₂, далее прослеживается тенденция снижения содержания веществ во всех точках отбора. Не отмечено высокое содержание тяжёлых металлов. Возможно, это связано с тем, что процессы седиментации в емкости зависят от уровня воды, перемещением донных отложений за счет изменений гидрологического режима. В целом, идентификация ДО показывает незначительное загрязнение, что не способствует транслокации загрязняющих веществ из ДО в сточные воды.

Определение концентрации взвешенных веществ

В СВ присутствуют взвешенные вещества (ВВ). Они состоят из глины, песка, ила, суспензированных органических и неорганических веществ, планктона и различных микроорганизмов.

Взвешенные частицы влияют: на прозрачность воды, скорость осадкообразования, на температурный режим, растворенные компоненты поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, а также на состав и распределение отложений. Вода, содержащая взвешенные частицы, не может направляться на биологическую очистку без предварительной подготовки. В противном случае, ВВ снижают ферментативные реакции бактерий и забивают фильтрационные аппараты гидробионтов [5].

Концентрацию взвешенных веществ в пробе сточной воды X , мг/дм³, рассчитали по формуле 1 [15].

$$X = (m_{\phi o} - m_{\phi}) * 1000 / V, \quad (1)$$

где $m_{\phi o}$ – масса бюкса с фильтром и осадком взвешенных веществ, г;

m_{ϕ} – масса бюкса с фильтром без осадка взвешенных веществ, г;

V – объем профильтрованной пробы сточной воды, дм³.

Результаты измерений ВВ представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты проведенной работы по измерению массовой концентрации взвешенных веществ

Концентрация ВВ X , мг/дм ³ .	($X \pm A$) мг/дм ³ , $P=0,95$	концентрация ВВ $X_{ср}$, мг/дм ³ .	Норма
487,5	48,75	487,5	13,8600
487,5	48,75		
481,5	48,15	482,5	
483,5	48,35		
506,0	50,60	499,75	
493,5	49,35		

Из данных таблицы 3 видно, что стоки из резервуара перед сбросом в поверхностный водный объект, должны быть очищены от взвешенных веществ.

К основным методам очистки СВ от взвешенных частиц относятся физико-химические методы с применением коагулянтов [6.]

Выбор коагулянта.

Одним из неоспоримых методов является коагуляция, проводимая на этапе водоподготовки. Роль коагулянта при очистке воды заключается в осветлении воды в результате коагуляции. Осветление происходит вследствие нарушения равновесия коллоидной системы за счет уменьшения потенциала частиц, в результате чего образуются хлопья из загрязнений, содержащихся в воде и сульфата алюминия, и сорбции загрязнений образующимися хлопьями сульфата алюминия. При коагуляции удаляются взвешенные вещества различного происхождения, бактериальные загрязнения, снижается цветность и мутность воды[30]. В качестве коагулянтов могут быть использованы следующие соединения: сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, оксихлорид алюминия $Al_2(OH)_5Cl \cdot 6H_2O$, алюминат натрия $NaAlO_3$, хлорид железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; - сульфат железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; - сульфат железа $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$.

Наиболее распространенным коагулянтом является $Al_2(SO_4)_3$. Это вещество применили в эксперименте по выявлению качества очистки стоков от ВВ с внесением коагулянта. Данные эксперимента представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Показатели концентрации взвешенных веществ (ВВ) после коагуляции

Концентрация ВВ X, мг/дм ³ .	(X ± A) мг/дм ³ , P=0,95	Ср. концентрация ВВ X _{ср} , мг/дм ³ .
1,50	0,15	1,50
1,50	0,15	
2,00	0,20	1,75
1,50	0,15	
2,00	0,20	1,75
1,50	0,15	

Таким образом, сравнивая показатели по ВВ до коагуляции и после, установили, что после коагуляции концентрация взвешенных веществ уменьшается в 320 раз с 485 мг/л до 1,5 мг/л, что показывает положительное воздействие коагулянта на качество очистки сточных вод.

На основании проведенных экспериментов по полученным данным предложено внести дополнительную стадию в технологическую схему – блок реагентного хозяйства для подготовки коагулянта и добавления его в сточные воды с целью снижения концентрации ВВ перед подачей на биологическую очистку в аэротенк.

Список литературы

1. Беляева С.Д. Комплексные подходы к решению проблемы обработки и размещения осадков сточных вод // С. Д. Беляева, Л. И. Гюнтер // Водоснабжение и санитарная техника. 2002. – №2. – С. 33 — 35.
2. ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»
3. ГН 2.1.5.963а-00 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». (Дополнение № 2 к ГН 2.1.5.689-98).
4. ГН 2.1.5.963б-00 «Ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». (Дополнение № 2 к ГН 2.1.5.690-98).
5. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М. : Изд-во ООО «АКВА-РОС», 2003. 512 с.
6. Запольский А. К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды // Л. :Химия, 1987. 208 с.]
7. Макрушин А. В. Биологический анализ качества вод / Подред. Г.Г. Винберга. – Л. : 1974. – 60 с.
8. Методика выполнения измерений массовой доли натрия, кремния, кальция, титана, ванадия, хрома, бария, марганца, железа, никеля, меди, цинка,

стронция, свинца, циркония, молибдена, алюминия, магния в порошковых пробах почв и донных отложений рентгеноспектральным методом с применением энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров типа EDX фирмы Shimadzu. М-02-0203-09, издательство ООО "Аналит Продактс", Санкт-Петербург, 2009, Свидетельство об аттестации МВИ № 242/44-2009 от 08.07.2009 г.

9. ПНД Ф 14.1:2:3.110-97 Методика измерений массовой концентрации взвешенных веществ в пробах природных и сточных вод гравиметрическим методом. / .– М. : 2016.

10. ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод

11. ПНД Ф 14.1;2.240-07 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в природных и сточных водах,

12. ПНД Ф 14.1:2.96-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод аргентометрическим методом.

13. ПНД Ф 14.1:2.112-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой.

14. ПНД Ф 14.1;2.50-96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах.

15. РД 52.24.468-2005 Методика измерений массовых концентраций взвешенных и прокаленных взвешенных веществ в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом.