

## ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

УДК 628.54

© Дан Е.Л.<sup>1</sup>, Неверова-Дзіопак Е.В.<sup>2</sup>, Бутенко Э.О.<sup>3</sup>, Капустин А.Е.<sup>4</sup>

### АНАЭРОБНЫЙ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДОЕМОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМИ ШЛАКАМИ

*Исследован способ биохимического удаления соединений серы и аммония из воды, загрязненной шлаками металлургического производства, а также сточных вод металлургических и коксохимических предприятий. Рассмотрена кинетика удаления сульфидсодержащих соединений анаэробным микробиологическим методом.*

**Ключевые слова:** сульфиды, сточные воды, биохимическая очистка, анаэробы.

*Дан О.Л., Неверова-Дзіопак О.В., Бутенко Е.О., Капустін О.Є. Анаеробний мікробіологічний метод очищення водоймів, забруднених металургійними шлаками. Досліджено спосіб біохімічного видалення сірки та амонію з води, забрудненої шлаками металургійного виробництва, а також стічних вод металургійних і коксохімічних підприємств. Розглянута кінетика видалення з'єднань сульфідів анаеробним мікробіологічним методом.*

**Ключові слова:** сульфідни, стічні води, біохімічне очищення, анаероби.

**O.L. Dan, O.V. Neverova-Dziopak, E.O. Butenko, O.E. Kapustin. Anaerobic microbiological method of cleaning water contaminated by metallurgical slags.** The problem of environmental protection and rational use of water resources is one of the most important problems of environmental policy in Ukraine. This problem in Mariupol is particularly acute as metallurgical and coke industries cause significant damage to adjacent water bodies (the Kalchyk, the Kalmius and coastal zone of the Sea of Azov). One of the most harmful components of wastewater of these enterprises are sulfide-containing compounds. These compounds in water can cause great harm to both human health and the environment. For example, in 1999 the main city enterprises (AZOVSTAL IRON & STEEL WORKS and ILYICH IRON AND STEEL WORKS) discharged 885,0 million m<sup>3</sup> of wastewater (including 403,9 million m<sup>3</sup> of polluted waste water) into water bodies. The slag dumps and landfills in close proximity to the sea form a source of dangerous pollution, because contaminated water infiltration washed out here in the groundwater and surface water, get into the Sea of Azov later on. There are 97 mg/l of sulfides in the protective dam of AZOVSTAL IRON & STEEL WORKS, what exceeds the standards (MPC = 10 mg/l). It makes it possible for us to put forward biochemical purification processes. Anaerobic microbiological method proposed in the article has several advantages (compact hardware design, a minimum amount of activated sludge and lack of energy consumption for aeration) over the existing wastewater treatment (chemical, mechanical, biological). The experimental procedure consisted in introducing the medium to be purified into microbial communities of high concentration (*Thiobacillus «X»*, *Thiobacillus concretivorus*), which assimilated organic substances of the medium as a

<sup>1</sup> аспірант, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь, [danelen@list.ru](mailto:danelen@list.ru)

<sup>2</sup> д-р техн. наук, професор, Краківська горно-металургічна академія, г. Краків, Польща, [elenad@agh.edu.pl](mailto:elenad@agh.edu.pl)

<sup>3</sup> канд. хім. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь, [butenkoeo@rambler.ru](mailto:butenkoeo@rambler.ru)

<sup>4</sup> д-р. хім. наук, професор, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь, [kapustinlesha@gmail.com](mailto:kapustinlesha@gmail.com)

*primary energy source. The kinetics of sulfide compounds removal by means of anaerobic microbiological method was considered. The effectiveness of wastewater treatment with changing purification process conditions has been also assessed (concentration of sulfides, reactor type, pH of the medium). The conclusions on the basis of research and the optimal conditions of industrial wastewater treatment by anaerobic microbiological method was made.*

**Keywords:** *sulphides, wastewater, biochemical purification, anaerobes.*

**Постановка проблеми.** Проблема охраны окружающей среды и рационального использования водных ресурсов является одной из центральных экологических задач. Высокие требования, предъявляемые санитарными и рыбохозяйственными органами к сточным водам, сбрасываемым в водоемы, растущие потребности предприятий в обеспечении водой все более остро ставят задачу максимального использования очищенных сточных вод в оборотных системах, разработки высокоэффективных методов очистки [1].

**Анализ последних исследований и публикаций.** Сульфиды, содержащиеся в сточных водах, придают им токсичность и агрессивность. Сероводород и сульфиды являются источником неприятного запаха сточных вод, причем порог осознанности запаха очень низкий [2]. При соприкосновении сточных вод с воздухом растворенный сероводород способен окисляться до сернистой кислоты и её производных. Данные вещества при контакте с организмом человека могут спровоцировать: острое отравление, нейротоксические и другие патологии, обострение аллергических реакций и т.д.

Кроме того, сульфидсодержащие соединения являются токсичными для естественной биоты водоемов, включая гидробионтов различных уровней организации, обладают резко выраженным влиянием на консументов 2-го порядка и выше в трофических цепях (табл.).

Таблица

Концентрации сульфидов, приводящие к гибели гидробионтов [3]

Объект	Трофический уровень	C, мг/л
Бактериальная среда активных илов биоочистки, отложений водоёмов	Консумент 1 порядка	0,1
Ракообразные, дафнии	Консумент 2 порядка	0,03
Рыбы	Консумент 3 порядка	0,05
Млекопитающие и птицы	Консумент 5 порядка	0,001

Сульфид-ионы в любых формах также имеют резко выраженное токсическое действие на аэробную микрофлору очистных сооружений при поступлении в систему аэротенков.

Объектом настоящего исследования была защитная дамба промышленных сточных вод ПАО МК "Азовсталь". Содержание соединений серы в защитной дамбе в составе сульфидов в концентрации 97 мг/л, превышающих норму ПДК равную 10 мг/л, свидетельствует о необходимости применения биохимических процессов очистки. Причем, можно производить очистку не только промышленных стоков, но и, в профилактических целях, в акватории Азовского моря, примыкающей к защитной дамбе.

Биохимическая очистка - основной способ очистки сточных вод, содержащих загрязнения органического происхождения, заключающийся в минерализации этих загрязнений вследствие жизнедеятельности микроорганизмов (бактерий и простейших). Результатом этого процесса является снижение загрязнения водоема и улучшение его санитарно-гигиенического состояния [4, 5]. Традиционно, в большинстве случаев сульфид-содержащие соединения поступают на биологический этап очистки городских очистных сооружений в концентрациях до 1,0 мг/л, согласно [6], однако в пруды-накопители очень часто сульфидсодержащие соединения поступают в значительно более высоких концентрациях.

Анаэробные процессы биоочистки характеризуются компактностью аппаратного

оформления, минимальным количеством активного ила (на порядок ниже, чем в аэробных) и отсутствием энергозатрат на аэрацию [7]. Эти преимущества, а также достигнутая за последние десятилетия многократная интенсификация процесса (за счет совершенствования современных реакторных конструкций) обусловили большой интерес к анаэробным технологиям и их активное внедрение в зарубежных странах. Это подтверждает положительная динамика строительства анаэробных очистных сооружений в мире с 1972 по 2004 гг. (рис. 1). В настоящее время в мире насчитывается более 1400 таких сооружений. [8].

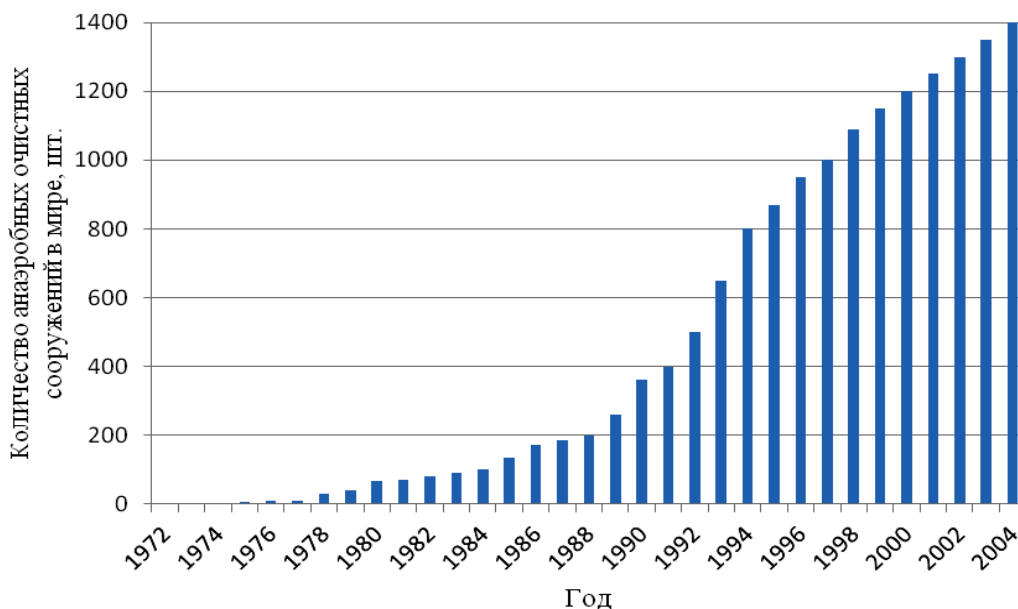


Рис. 1 – Динамика строительства промышленных анаэробных реакторов в мире (1972 - 2004 гг.)

Таким образом, есть необходимость детального исследования эффективности анаэробного микробиологического метода по отношению к сульфидсодержащим соединениям в условиях защитной дамбы промышленных сточных вод металлургического предприятия.

**Целью работы** было исследование возможности удаления сульфидсодержащих соединений анаэробным микробиологическим методом после проведения адаптационно-функциональных изменений процессов жизнедеятельности бактериальной клетки. Также была исследована взаимосвязь эффективности аэробной биодеструкции сточных вод, в зависимости от концентраций сульфид-ионов.

**Изложение основного материала.** Методика эксперимента заключалась во внесении автотрофных микроорганизмов (*Thiobacillus* «X», *Thiobacillus concretionivorus*) в очищаемую среду, содержащую образцы воды из защитной дамбы, и исследовании эффективности очистки сточных вод при изменении условий протекания процесса очистки (концентрация сульфидов, тип реактора, pH среды). Очищаемая среда искусственно вносится в микробные сообщества высокой концентрации, эффективно усваивающие органические вещества среды в качестве основного источника энергии, превращая их в продукты собственной жизнедеятельности. Подготовка к деструкции происходит за счет активации механизмов взаимодействия двух или более микроорганизмов. Путем повышения их концентрации и биологической активности происходит деструкция сульфидсодержащих компонентов в очищаемом объекте.

При определенных условиях (pH от 6,6 до 9, температурный диапазон от 23 до 28°C [9]) жизнедеятельность микроорганизмов активного ила, а именно избирательность действия ферментативных систем и их перенастройка в зависимости от субстрата, позволяет осуществлять трансформацию «сульфиды – сульфаты – сера» за максимально короткий временной интервал, при отсутствии необходимости приспосабливаться к жестким условиям среды.

Рост и развитие культуры микроорганизмов лимитируются не только их концентрацией, но и накоплением продуктов обмена (рис. 2).

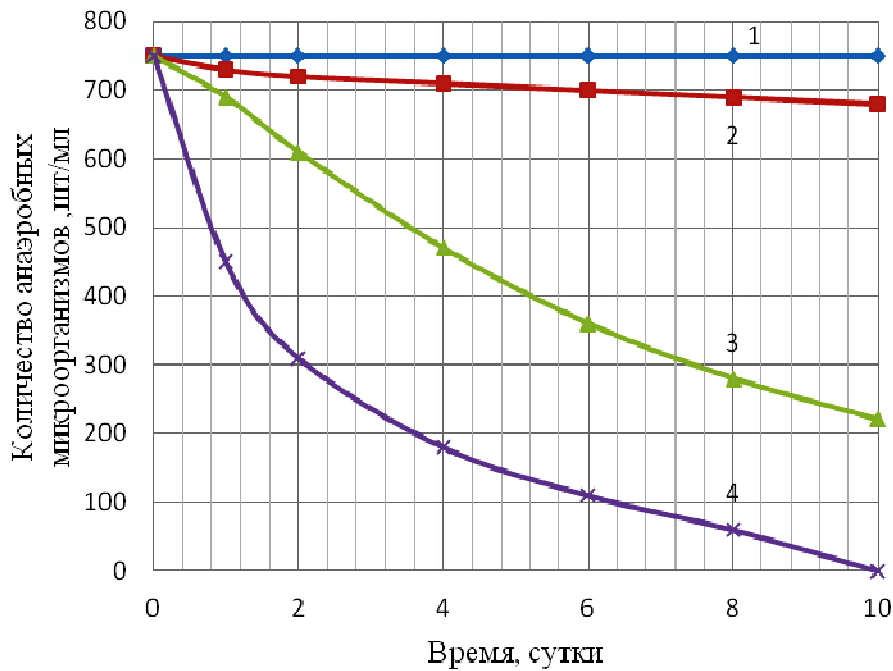


Рис. 2 – Зависимость гибели аэробных микроорганизмов от концентрации сульфидов (1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 50,0; 4 – 200,0 мг/л)

Из рис. 2 видно, что при концентрации сульфидов свыше 10 мг/л происходит снижение общей численности микроорганизмов на 10 % от контроля за шесть суток. При поступлении сульфид-ионов в количествах свыше 200 мг/л снижение общей численности микроорганизмов на 60 % происходит за трое суток. В активном иле остаются только особи, являющиеся факультативными анаэробами, так как сульфиды в системе биологической очистки не только проявляют токсическое действие на бактериальные клетки, но и являются активным потребителем растворенного кислорода. Поэтому появляются виды-анаэробы, устойчивые к недостатку кислорода и токсическому воздействию сульфидов. При этом не происходит приспособления аэробных организмов к меняющимся факторам окружающей среды. Поэтому использование отдельных видов или штаммов микроорганизмов, как исходной селекционной культуры, нецелесообразно.

Рост числа анаэробов сильно зависит от типа реактора – является ли он закрытым или имеет контакт с атмосферным воздухом, который является естественным ингибитором процесса. Рост анаэробных микроорганизмов показан на рис. 3.

При pH, равном 9-11, развиваются автотрофы, синтезирующие из неорганических веществ необходимые для жизни органические вещества. Далее, при pH, равном 5-9, развиваются *Thiobacillus* «X». Затем, при pH, менее 5, развиваются *Thiobacillus concretivorus* (*Thiobacillus thiooxidans*), образующие серную кислоту.

Активность микроорганизмов зависит от температуры, вида субстрата, обеспеченности кислородом, величины pH. При изменении температуры от 15 до 20 °C активность бактерий увеличивается как минимум в 2 раза. Образование раствора серной кислоты под действием бактерий оптимально протекает при температуре от 30 до 37°C, но уже при температуре 18 °C может образовываться 6 % сернистая кислота.

После установления равновесия, показанного на рис. 3, были получены следующие результаты анаэробной очистки:

- начальная концентрация сульфидов – 97 мг/л;
- конечная концентрация сульфидов – 10 мг/л;
- начальная концентрация солей аммония – 357 мг/л;
- конечная концентрация солей аммония – 221 мг/л.

Эффективность удаления сульфидов из сточных вод составила 89,6 %, а в случае аммония – 38 %.

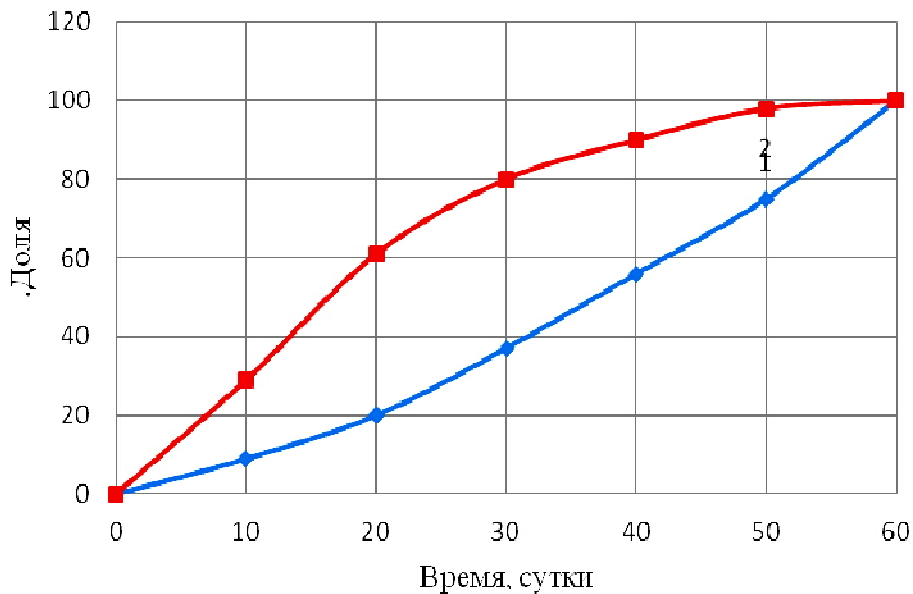


Рис. 3 – Рост анаэробов (1 – метантенк, 2 – открытый реактор)

#### Выводы

1. Проведено исследование возможности удаления сульфидсодержащих соединений анаэробным микробиологическим методом.
2. Определена эффективность ликвидации сульфидсодержащих соединений и солей аммония из промышленных сточных вод, которая составила 89,6 % и 38 % соответственно.
3. Установлено, что в случае резкого повышения концентраций сульфидов не только снижаются качественные и количественные характеристики биоценоза активного ила, но и ухудшаются показатели качества очищенной воды.
4. Применение биохимической очистки в условиях защитной дамбы промышленных сточных вод металлургического предприятия позволяет уменьшить концентрацию сульфидов и солей аммония приблизительно в 10 раз и 1,6 раза соответственно.

#### Список использованных источников:

1. Хлебникова Т.Д. Перспективы развития биохимической очистки промышленных сточных вод от сульфатов и ионов тяжелых металлов / Т.Д. Хлебникова, И.В. Хамидуллина // Башкирский химический журнал. – 2012. – №2. – Т. 19. – С. 147-155.
2. Третьяков С.Ю. Технологии обезвреживания сульфидов в бытовых сточных водах / С.Ю. Третьяков, А.Г. Мелехин // Экология и промышленность России. – 2012. – №1. – С. 12-16.
3. Воронович Н.В. Технология утилизации сульфидсодержащих сточных вод / Н.В. Воронович, Е.Е. Самойленко // Химия и нефтехимия. – 2007. – №3. – С. 2-5.
4. МДК 3-01.2001. Методические рекомендации по расчету количества и качества принимаемых сточных вод и загрязняющих веществ в системы канализации. – Москва, 2001.
5. Agnieszka Biedrawa-Kozik. Wzbrane zagadnienia ochrony i inzynierii srodowiska / Agnieszka Biedrawa-Kozik [i in]. – Kraków : Wydawnictwa AGH, 2014. – 324 s.
6. Викулина В.Б. Биохимическая очистка сточных вод / В.Б. Викулина, А.О. Фролова // СОК. – 2012. – №8. – С. 16-17.
7. Калюжный С.В. Высокоэффективные анаэробные биотехнологии очистки промышленных сточных вод / С.В. Калюжный // Катализ в промышленности. – 2004. – №6. – С. 42-50.
8. Franklin R.J. Full-scale experiences with anaerobic treatment of industrial wastewater / R.J. Franklin // Water Sci. Technol. – 2001. – №44. – Р. 1-6.
9. Перушкина Е.В. Биообезвреживание серусодержащих сточных вод в процессе культивирования сероокисляющих микроорганизмов: автореф. дис. ...канд. техн. наук : 03.00.23; 03.00.16 / Е.В. Перушкина; КГТУ. – Казань, 2008. – 20 с.

## Bibliography:

1. Khlebnikova T.S. Prospects of the development of chemical treatment of industrial waste water from sulfates and heavy metal ions / T.S. Khlebnikova, I.V. Khamidullina // Bashkir Chemistry Journal. – 2012. – №2. – Vol. 19. – P. 147-155. (Rus.)
2. Tretyakov S.Y. Technology of neutralization sulfides in domestic wastewater / S.Y. Tretyakov, A.G. Melekhin // Ecology and Industry of Russia. – 2012. – №1. – P. 12-16. (Rus.)
3. Voronovich N.V. Sulfide wastewater recycling technology / N.V. Voronovich, E.E. Samojlenko // Chemistry and petrochemistry. – 2007. – №3. – P. 2-5. (Rus.)
4. MDK 3-01.2001. Guidelines for the calculation of the quantity and quality of the received wastewater and pollutants into the sewage system. – Moscow, 2001. (Rus.)
5. Agnieszka Biedrawa-Kozik. Selected issues of conservation and environmental engineering / Agnieszka Biedrawa-Kozik [et al.]. – Cracow : AGH Publishing, 2014. – 324 p. (Pol.)
6. Vikulina V.B. Biochemical sewage treatment / V.B. Vikulina, A.O. Frolov // SOK. – 2012. – №8. – P. 16-17. (Rus.)
7. Kalyuzhny S.V. Highly efficient anaerobic biotechnology industrial wastewater treatment / S.V. Kalyuzhny // Catalysis in Industry. – 2004. – №6. – P. 42-50. (Rus.)
8. Franklin R.J. Full-scale experiences with anaerobic treatment of industrial wastewater / R.J. Franklin // Water Sci. Technol. – 2001. – №44. – P. 1-6.
9. Perushkina E.V. Bioremediation sulfur-containing wastewater in the process of cultivation sulfur-oxidizing of microorganisms : phd. thesis: 03.00.23; 03.00.16 / E.V. Perushkina; KSTU. – Kazan, 2008. – 20 p. (Rus.)

Рецензент: А.М. Скрещцов  
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 29.04.2015

УДК 656.089.2 (477.62)

© Зюзь В.Н.<sup>1</sup>, Балухтина В.В.<sup>2</sup>

### ОСНОВЫ БЕЗОПАСНОСТИ И ПОДГОТОВКА СПАСАТЕЛЕЙ НА ВОДЕ С УЧЕТОМ РЕЛЬЕФА АЗОВСКОГО МОРЯ

*В статье дан анализ опасностей, которые могут подстергать человека при купании в акватории Азовского моря. Предложены темы обучения по видам подготовки, которые содержат знания, обучение навыкам и умениям, предъявляемым к безопасности на воде и необходимые при подготовке спасателей.*

**Ключевые слова:** берег, волна, искусственное дыхание, прибрежная зона, спасатель на воде, спасательные средства, течение, утопление.

**Зюзь В.М., Балухтина В.В. Основи безпеки та підготовка рятувальників на воді з урахуванням рельєфу Азовського моря.** У статті подано аналіз небезпек, які можуть підстергати людину при купанні в акваторії Азовського моря. Запропоновано теми навчання з видів підготовки, які містять знання, навчання навикам й умінням, що пред'являються до безпеки на воді та що необхідні рятувальникам.

**Ключові слова:** берег, хвиля, штучне дихання, прибережна зона, рятувальник на воді, рятувальні засоби, протягом, утоплення.

<sup>1</sup> канд. наук по физ. воспитанию и спорту, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь, [vladimir.zuz@mail.ru](mailto:vladimir.zuz@mail.ru)

<sup>2</sup> ст. преподаватель, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь, [baluhtinavalentina@mail.com](mailto:baluhtinavalentina@mail.com)