

## ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

УДК 628.316

© Дан Е.Л.<sup>1</sup>, Бутенко Э.О.<sup>2</sup>, Капустин А.Е.<sup>3</sup>

### ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ УДАЛЕНИЯ СВЯЗАННОГО АММИАКА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

*Сточные воды металлургических предприятий содержат в составе элементы, способные даже при небольших концентрациях нанести вред здоровью человека и состоянию окружающей среды. В результате проведенных исследований по удалению аммиака из промышленных сточных вод в зависимости от температуры было установлено, что с повышением температуры содержание связанного аммиака уменьшается на 25%.*

**Ключевые слова:** аммиак, окружающая среда, температура, сточные воды, экология.

*О.Л. Дан, Е.О. Бутенко, О.Е. Капустин. Вплив різних факторів на кінетику видалення зв'язаного аміаку з промислових стічних вод. Стічні води металургійних підприємств містять у складі елементи, здатні навіть при невеликих концентраціях завдати шкоди здоров'ю людини і стану навколишнього середовища. В результаті проведених досліджень з видалення аміаку з промислових стічних вод в залежності від температури було встановлено, що з підвищенням температури вміст зв'язаного аміаку зменшується приблизно на 25%.*

**Ключові слова:** аміак, навколишнє середовище, температура, стічні води, екологія.

*O.L. Dan, E.O. Butenko, A.E. Kapustin. Effect of various factors on the kinetics of linked ammonia removal from industrial wastewaters. Work of industrial enterprises results in large amounts of wastewaters. Both domestic and industrial wastewaters contain elements, which are capable even at low concentrations of causing harm to human health and environment. Metallurgical and coke chemical enterprises wastewaters are among the most dangerous and toxic pollutants. The group of the most dangerous pollutants includes ammonium nitrogen. It is usually contained in industrial wastewaters in the linked and free ammonia form. These compounds are capable of provoking not only a disorder in the human nervous system, but also of the development of oncological diseases and even of causing death. For our investigations wastewater samples from one of the largest Ukrainian metallurgical enterprises have been used – AZOVSTAL IRON & STEEL WORKS (Metinvest Holding, Mariupol, Ukraine). As a result of our investigations it has been found that the contents of ammonia nitrogen in AZOVSTAL IRON & STEEL WORKS wastewaters was equal to 300 mg/l, of which the linked ammonia was 190 mg/l. We investigated the possibility of removing linked ammonia from industrial wastewaters depending on the temperature. It has been found that upon heating the contents of linked ammonia in wastewaters is reduced by about 25%. These results are not sufficient to achieve the level of maximum permissible concentration (MPC of ammonia is 2 mg/l). The perspective direction for better removal of linked ammonia is using strong bases (NaOH).*

**Keywords:** ammonia, environment, temperature, wastewaters, ecology.

<sup>1</sup> аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, [danelen@list.ru](mailto:danelen@list.ru)

<sup>2</sup> канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, [butenkoeo@rambler.ru](mailto:butenkoeo@rambler.ru)

<sup>3</sup> д-р хим. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, [kapustinlesha@gmail.com](mailto:kapustinlesha@gmail.com)

**Постановка проблеми.** XXI век – век высоких технологий, но, несмотря на это, многие страны испытывают острый дефицит пресной воды. Причиной этому является всё более стремительно растущее водопотребление, обусловленное использованием воды в качестве неотъемлемого ресурса для любого производственного цикла. Причем вопрос соблюдения технологических норм водопотребления остается преимущественно проигнорированным. Именно поэтому проблема очистки сточных вод является актуальной и востребованной [1].

Признаки классификации сточных вод разнообразны. Наиболее распространенной является классификация сточных вод в зависимости от источника образования: промышленные, бытовые и атмосферные [2]. Наибольшую опасность представляют промышленные стоки, что объясняется высоким содержанием токсичных и опасных веществ в их составе.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Сточные воды предприятий различной направленности могут иметь существенные различия по характеру, свойствам и составу. С учетом также высоких требований, предъявляемых к качеству очистки, выбор оптимальных и эффективных водоочистных технологий является трудной задачей [3, 4].

Сточные воды предприятий тяжелой промышленности содержат в своем составе опасные вещества, которые попадают в окружающую среду и нарушают экологическое равновесие. Это провоцирует гибель растений и животных, способствует снижению их продуктивности; при критических условиях может привести к разрушению компонентов экосистем [5].

К опасным веществам относятся соединения азота. Они поступают на очистные сооружения преимущественно в виде аммонийного азота, азота нитратов, азота нитритов и азота, связанного в органических соединениях [6]. Аммонийный азот содержится в сточных водах в виде различных солей, а также в виде связанного и свободного аммиака ( $\text{NH}_3$ ) [7].

Присутствие соединений азота в сточных водах вызывает в водоемах массовое развитие планктона и водорослей, провоцирует развитие процесса эвтрофикации. Такие соединения ведут к появлению привкусов и запахов воды. При этом нарушается кислородный режим и нормальная жизнедеятельность гидробионтов. Например, наличие аммиака в водоеме оказывает сильное токсичное влияние на рыб, нитритов в питьевой воде провоцирует онкологические заболевания, нитратов – метгемоглобинемию у детей. Также появляются дополнительные трудности при очистке воды, которая используется для хозяйственных и производственных целей, так как происходит биологическое обрастание трубопроводов и технологического оборудования [8].

По данным из источников [9-11], содержание в сточных водах соединений азота: в бытовых –  $\approx 30-60$  мг/л; в промышленных – от 200 до 1000 мг/л. Очистка воды от соединений азота хлорированием, озонированием, ультрафиолетовым облучением, ионным обменом, электролизом, деминерализацией требует дорогостоящих реагентов, специального оборудования, сложна в эксплуатации и малоэффективна [9].

Сточные воды металлургических предприятий, в основном, очищаются от органических веществ обычными биологическими методами в аэротенках, однако соединения азота при этом практически не извлекаются [9]. Для их удаления требуются биологические методы с использованием взвешенной культуры активного ила, прикрепленных микроорганизмов активного ила или комбинациями этих двух методов. В обоих методах происходят процессы нитрификации и денитрификации – окисления аммиака до азотной кислоты, сопровождаемые ассимиляцией углекислоты нитрита до газообразного азота [10, 11].

**Цель статьи** – исследование влияния температуры на кинетику удаления связанного аммиака из промышленных сточных вод.

**Изложение основного материала.** Металлургическая промышленность, включающая черную и цветную металлургию, коксовое и прокатное производство, а также смежные вспомогательные объекты и процессы, является одной из наиболее загрязняющих отраслей промышленности, выбросы которой от стационарных источников загрязнения достигают 38% общего количества загрязняющих веществ [12].

Объектом настоящего исследования была защитная дамба промышленных сточных вод ЧАО «МК «Азовсталь» (г. Мариуполь) (рис. 1). Она была построена комбинатом в конце XX века для уменьшения его негативного воздействия на акваторию Азовского моря. Для её расположения был выбран участок в Азовском море вблизи территории цеха шлакопереработки. Основными материалами для строительства дамбы были шлаки (конвертерные, мартеновские,

доменные) и кристаллические горные породы для укрепления откоса со стороны моря.



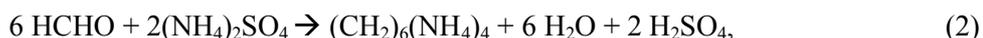
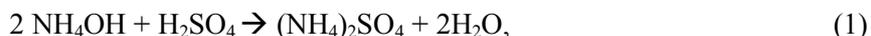
Рис. 1 – Защитная дамба промышленных сточных вод ЧАО «МК «Азовсталь» (г. Мариуполь): 1 – сульфидное «озеро», 2 – защитная дамба (maps.google.com)

Функциями дамбы были: защита берега от размыва морскими волнами; защита от выноса твердых отходов ЧАО «МК «Азовсталь» в море; предотвращение поступления загрязненных сточных вод в море; образование буферной емкости для организации оборотного водоснабжения отделения шлакопереработки и складирования производственных отходов [13].

По данным ЧАО «МК «Азовсталь», в состав сточных вод дамбы входит широкий спектр загрязняющих соединений: хлориды, сульфаты, сульфиды, азот аммонийный и др. [14]. Содержание азота аммонийного при отборе проб в среднем составило 190 мг/л при ПДК = 2 мг/л [15]. Таким образом, содержание азота аммонийного в водах защитной дамбы превышает норму в 95 раз.

Материалы и методики. Для определения свободного аммиака использовали метод прямого титрования серной кислотой.

Сущность метода заключалась в том, что летучий аммиак определяли прямым титрованием серной кислотой по реакции (1). Общий аммиак определяли с помощью формальдегида, переводом аммиака в гексаметилентетрамин по реакции (2). Затем титрованием определяли количество высвободившейся при этом серной кислоты по реакции (3).



Разница между общим и летучим  $\text{NH}_3$  даёт количество связанного аммиака:



Обсуждение результатов. Наиболее эффективным способом удаления связанного аммиака является перевод аммонийных солей в гидроксильную форму, с последующей отдувкой по схеме (5):



Данный процесс является обратимым. На смещение равновесия оказывают влияние различные факторы. Одним из важнейших факторов является температура.

Поскольку соединения связанного аммиака представляют собой смесь соединений с различной константой гидролиза, были проведены исследования по изучению изменений концентрации аммиака при нагревании промышленных сточных вод защитной дамбы. На рис. 2 показано изменение концентрации связанного аммиака при термостатировании при температуре 85°C.

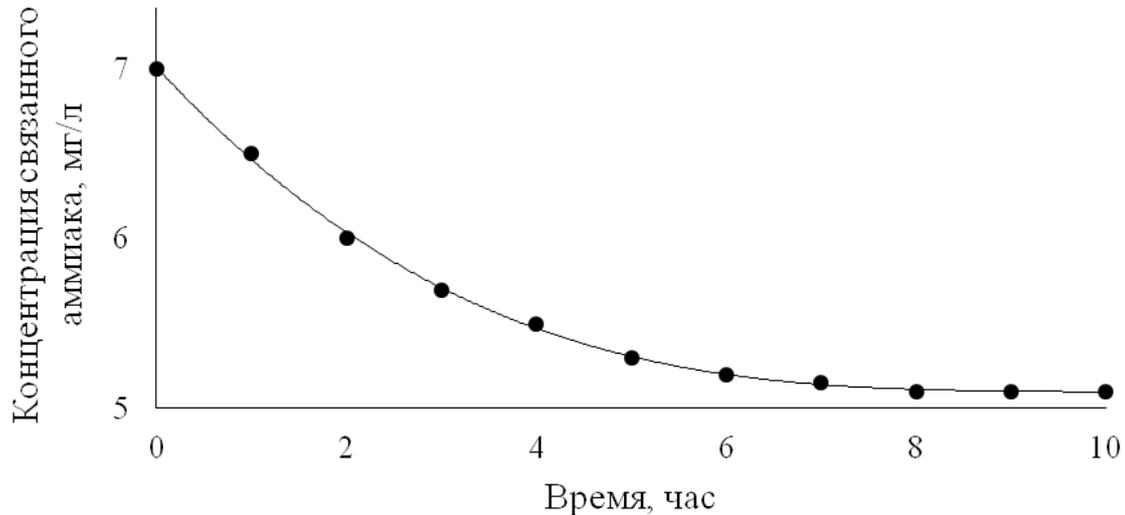


Рис. 2 – Изменение концентрации связанного аммиака при термостатировании при температуре 85°C

Анализируя данные рис. 2, видно, что при нагревании концентрация связанного аммиака довольно быстро снижается, и в дальнейшем остается неизменной. Этой части кривой соответствует смещение равновесия гидролиза для гидролизующихся соединений. При увеличении температуры прогресса скорость удаления связанного аммиака увеличивается (рис. 3).

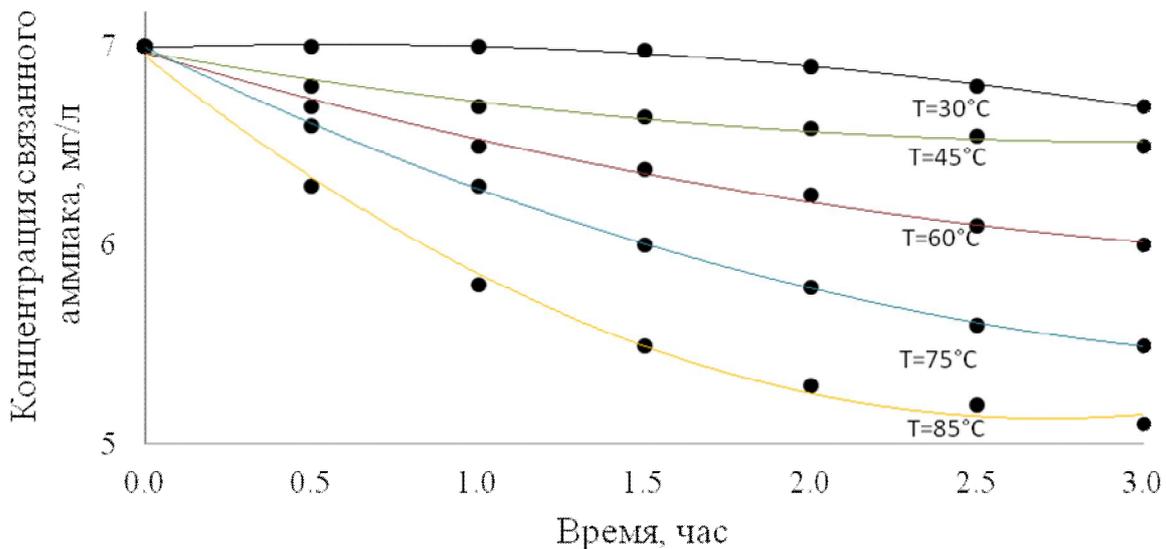


Рис. 3 – Уменьшение концентрации связанного аммиака при нагревании при различных температурах

На рис. 2 и 3 видно, что связанный аммиак лишь в незначительной степени, не более 25%, может быть удален при нагревании, причем увеличение температуры не приводит к уве-

личению конверсии. Это говорит о незначительной величине энтальпии гидролиза и о необходимости использования сильных оснований (например, NaOH) для перевода связанного аммиака в гидроксильную форму.

#### Выводы

1. В статье проанализированы основные методы удаления соединений азота из промышленных сточных вод.

2. Было исследовано влияние температуры на кинетику удаления связанного аммиака из промышленных сточных вод ЧАО «МК «Азовсталь».

3. Установлено, что удаление связанного аммиака с повышением температуры от 30°C до 85°C возможно не более чем на 25%.

4. С перспективой увеличения эффективности удаления связанного аммиака из промышленных сточных вод необходимо использование сильных оснований (например, NaOH).

#### Список использованных источников:

1. Khalid Malik. Human Development Report 2014. Sustaining Human Progress: Reducing Vulnerability and Building Resilience / Khalid Malik. – UNDP : USA. – 239 p.
2. Повышение качества предварительной очистки сточных вод промышленных предприятий / Р.В. Тресцов, С.Я. Алибеков, А.В. Маряшев, Р.С. Сальманов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 11. – С. 92-94.
3. Ресурсосберегающие технологии очистки сточных вод: монография / С.С. Душкин, А.Н. Коваленко, М.В. Дегтярь, Т.А. Шевченко. – Х. : ХНАГХ, 2011. – 146 с.
4. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды : учебник для ВУЗов / А.И. Родионов, В.П. Клушин, И.С. Торочешник. – М. : Химия, 1989. – 512 с.
5. Альжанова Л.А. Теоретические основы выбора методов очистки сточных вод от соединений азота / Л.А. Альжанова, А.С. Сейтказиев // Гидрометеорология и экология. – 2011. – № 1. – С. 161-166.
6. Юрченко В.А. Нормирование концентрации азотсодержащих соединений при приеме сточных вод в городскую канализацию / В.А. Юрченко, И.В. Коринько // Коммунальное хозяйство городов. – 2010. – № 93. – С. 58-61.
7. Пат. 2136612 Российская Федерация, МПК С 02 F 3/30. Способ очистки сточных вод от аммонийного азота / Т.М. Сабирова, Е.К. Дербышева. – № 96105506/25; заявл. 20.03.96; опубл. 09.10.99, Бюл. № 25. – 3 с.
8. Исследование процесса десорбции аммиака из сточных вод в аппарате с вакуум-импульсным режимом / А.Ю. Масикевич, В.П. Шапоров, О.А. Лопухина // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2005. – № 1. – С. 53-61.
9. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия. – 1971. – 376 с.
10. Ягов Г.В. Контроль содержания соединений азота при очистке сточных вод / Г.В. Ягов // Водоснабжение и санитарная техника. – 2008. – № 7. – С. 45-52.
11. Removal of Ammonia from Wastewater Effluent by *Chlorella Vulgaris* / Jinsoo Kim, Bala P. Lingaraju, Rachel Rheume // Tsinghua science and technology. – 2010. – Vol. 15. – № 4. – P. 391-396.
12. Білявський Г.О. Основи загальної екології / Г.О. Білявський, М.М. Падун, Р.С. Фурдуй. – К. : Либідь. – 1995. – 368 с.
13. Украинский опыт использования металлургических шлаков / В.Н. Цыганков, Л.П. Свиренко, Е.Д. Брыгинец, Г.С. Михович [Электронный ресурс] // Аналитический портал химической промышленности. – ([http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n\\_id=7535](http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=7535)).
14. Нейтрализация сероводорода из промышленных сточных вод методом окисления / Е.Л. Дан, Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин // Вода и экология: проблемы и решения. – 2015. – № 3. – С. 49-59.
15. Котенко Л.Н. Нормирование азотсодержащих соединений в сточных водах / Л.Н. Котенко, В.А. Юрченко // Екологічний інтелект : Зб. наук. пр. за матеріалами V Міжнародної наукової конференції молодих вчених. 8-9 квітня 2010. – Дніпропетровськ : Дніпроп. нац. ун-т залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна, 2010. – С. 52-53.

## References:

1. Khalid Malik. Human Development Report 2014. Sustaining Human Progress: Reducing Vulnerability and Building Resilience. *UNDP, USA*, 2014, 239 p.
2. Trescov R.V., Alibekov S.Ya., Maryashev A.V., Sal'manov, R.S. Povyshenie kachestva predvaritel'noi ochistki stochnykh vod promyshlennykh predpriatii [Improvement of preliminary treatment quality of industrial enterprises wastewaters]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta – Bulletin of Kazan Technological University*, 2013, no. 11, pp. 92-94. (Rus.)
3. Dushkin S.S., Kovalenko A.N., Degtyar' M.V., Shevchenko T.A. *Resursosberegaiushchie tekhnologii ochistki stochnykh vod: monografiia* [Resource saving wastewater treatment technology: monograph]. Kharkiv, HNAGH Publ., 2011. 146 p. (Rus.)
4. Rodionov A.I., Klushin V.P., Torocheshnik I.S. *Tekhnika zashchity okruzhaiushchei sredy. Uchebnik dlia vuzov* [Technology of environmental protection. High school textbook]. Moscow, Himiya Publ., 1989, 512 p. (Rus.)
5. Al'janova L.A., Seytkaziev Teoreticheskie osnovy vybora metodov ochistki stochnykh vod ot soedinenii azota [Selection of theoretical basis for the wastewater treatment from nitrogen compounds]. *Gidrometeorologiya i ekologiya – Hydrometeorology and Ecology*, 2011, no. 1, pp. 161-166. (Rus.)
6. Yurchenko V.A., Korin'ko I.V. Normirovanie kontsentratsii azotsoderzhashchikh soedinenii pri prieme stochnykh vod v gorodskuiu kanalizatsiiu [Normalization of nitrogen-containing compounds concentration of in the wastewater admission to the municipal sewage system]. *Kommunal'noe khoziaistvo gorodov – Municipal economy of cities*, 2010, no. 93, pp. 58-61. (Rus.)
7. Sabirova T.M., Derby'sheva E.K. *Sposob ochistki stochnykh vod ot ammoniinogo azota* [Method of purifying wastewater from ammonium nitrogen]. Patent RU, no. 2136612, 1999. (Rus.)
8. Masikevich A.Yu., Shaporev V.P., Lopuhina O.A. Issledovanie protsessa desorbtsii ammiaka iz stochnykh vod v apparate s vakuum–impul'snym rezhimom [Investigation of ammonia desorption from the wastewater in the apparatus with the vacuum–pulse mode]. *Integrirrovannye tekhnologii i energosberezhenie – Integrated Technologies and Energy Conservation*, 2005, no. 1, pp. 53-61. (Rus.)
9. Lur'e Yu.Yu. *Unifitsirovannye metody analiza vod* [Uniform methods of water analysis]. Moscow, Himiya Publ., 1971, 376 p. (Rus.)
10. Yagov G.V. Kontrol' sodержaniia soedinenii azota pri ochistke stochnykh vod [Control of the content of nitrogen compounds in wastewater treatment]. *Vodosnabzhenie i sanitarnaia tekhnika – Water Supply and Sanitary Technique*, 2008, no. 7, pp. 45-52. (Rus.)
11. Jinsoo Kim, Bala P., Lingaraju, Rheume Rachel. Removal of Ammonia from Wastewater Effluent by *Chlorella Vulgaris*. *Tsinghua science and technology*, 2010, vol. 15, no. 4, pp. 391-396.
12. Bi'lyavs'kiy G.O., Padun M.M., Furduy R.S. *Osnovi zagal'noi ekologii* [Fundamentals of General Ecology]. Kyiv, Libid' Publ., 1995, 368 p. (Ukr.)
13. Cy'gankov V.N., Svirenko L.P., Bry'ginec E.D., Mihovich G.S. (2012), Ukrainskii opyt ispol'zovaniia metallurgicheskikh shlakov [Ukrainian experience of metallurgical slag using]. *Analiticheskii portal khimicheskoi promyshlennosti – Analytical chemical industry portal*, 2012. Available at: [http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n\\_id=7535](http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=7535) (accessed 23 September 2016). (Rus.)
14. Dan E.L., Butenko E.O., Kapustin A.E. Neitralizatsiia serovodoroda iz promyshlennykh stochnykh vod metodom okisleniia [Neutralisation of hydrogen sulfide from industrial waste water by oxidation]. *Voda i ekologiya: problemy i resheniia – Water and Ecology: problems and solutions*, 2015, no. 3, pp. 49-59. (Rus.)
15. Kotenko L.N., Yurchenko V.A. Normirovanie azotsoderzhashchikh soedinenii v stochnykh vodakh. Anotatsii dopovidei V Mezhn. nauk. konf. molodykh uchenykh «Ekologichnii intelekt – 2010» [Normalization of nitrogen-containing compounds in the wastewater. Abstracts of V International scientific conference of young scientists «Ecological intellect – 2010»]. Dnipropetrovsk, 2010, pp. 52-53. (Rus.)

Рецензент: Е.А. Чичкарев  
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 19.10.2016