

ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ФЕНОЛЬНИХ СТИЧНИХ ВОД

Галкіна О.П., Дегтяр М.В.

Харківський національний університет міського господарства
імені О.М. Бекетова
вул. Маршала Бажанова, 17, 61002, м. Харків
helen.smilka31@gmail.com

У статті розглянуто та систематизовано наукові підходи та технології з очищення стічних вод коксохімічних підприємств відповідно до їхньої класифікації з метою раціонального використання водних ресурсів на коксохімічних підприємствах і скорочення шкідливого впливу на навколишнє середовище в сучасних екологічних умовах. *Ключові слова:* фенольні стічні води, оборотне водопостачання, коксохімічні підприємства, технологія, екологія, виробництво

Технологии очистки фенольных сточных вод. Галкина Е.П., Дегтяр М.В. В статье рассмотрены и систематизированы научные подходы и технологии по очистке сточных вод коксохимических предприятий в соответствии с их классификацией с целью рационального использования водных ресурсов на коксохимических предприятиях и сокращения вредного воздействия на окружающую среду в современных экологических условиях. *Ключевые слова:* фенольные сточные воды, оборотное водоснабжение, коксохимические предприятия, технология, экология, производство.

Phenolic wastewater treatment technologies. Galkina O., Dehtiar M. The article reviews and systematizes scientific approaches and technologies for wastewater treatment at coke plants due to their classification with the goal of rational use of water resources at coke plants and reducing the harmful environmental impact of common environmental conditions. *Key words:* phenolic wastewater, circulating water supply, coke plants, technology, ecology, production.

Постановка проблеми і актуальність дослідження. У водні об'єкти України скидається більше 2 млрд м³/рік неочищених і недостатньо очищених промислових стічних вод, що загрожує погіршенням екологічного стану навколишнього середовища та збільшує навантаження на нього [1–4]. Збільшення обсягу промислових стічних вод зумовлюється зростаючою потребою у виробництві коксу, який використовується як енергоносіє. Стічні води коксохімічних підприємств – одні з найнебезпечніших в екологічному відношенні джерел забруднення водойм [1–3]. Тому їхнє очищення згідно із встановленими сучасними нормами для очищення промислових вод вимагає застосування екологічно чистих та ефективних технологій.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У сучасних екологічних умовах норми в галузі очищення промислових стічних вод стають більш обмежувальними. Тому постає потреба у розро-

бленні нових технологічних рішень, що забезпечать високу ефективність очищення технологічних вод промислових підприємств, зокрема коксохімічних. Рекомендується застосовувати технологію утилізації фенольних стічних вод коксохімічних підприємств, яка дає змогу мінімізувати, а в деяких випадках припинити скидання фенольних стоків у міську каналізацію [3].

Аналіз останніх публікацій дав змогу виділити основні технологічні рішення та наявні проблеми очищення фенольних стічних вод. Нині на коксохімічних підприємствах основні матеріальні вкладення здійснюються у будівництво нових коксових батарей та їх вдосконалення або в інші очисні споруди [3; 4]. Для забезпечення вимог санітарних норм необхідно здійснювати складну обробку фенольних стічних вод залежно від їхнього якісного складу. З огляду на високу токсичність фенольних стічних вод коксохімічних підприємств розроблені й застосо-

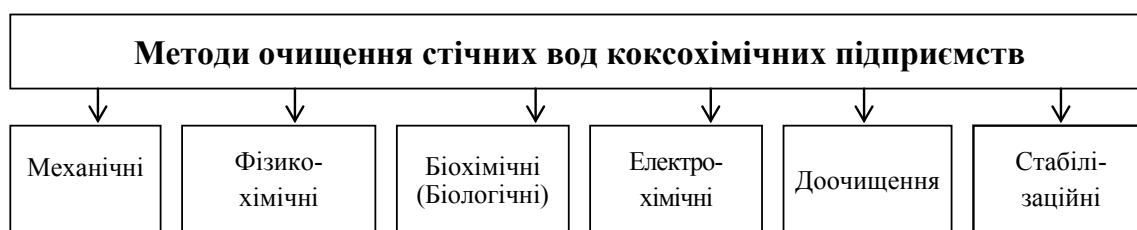


Рис. 1. Методи очищення (підготовки) стічних вод коксохімічних підприємств

вуються на практиці різні способи їх знешкодження (рис. 1) [3; 4].

Різноманітний склад коксових стічних вод є основною проблемою під час вибору способу очищення. Якість стічних вод коксохімічного виробництва коливається в широких межах. У таких водах містяться 0,3–0,5 г/дм³ завислих речовин, смол і масел – 0,4–1,8 г/дм³, фенолів – 0,2–3 г/дм³ і більше аміаку – 0,1–0,4 г/дм³, цианідів і роданідів – 0,8–3 г/дм³, органічних речовин БПК₅. Традиційно підготовку фенольних стічних вод проводять за такою схемою (рис. 2).

На коксохімічних заводах інших країн знефенолювання стічних вод проводиться екстракційним методом, а їхнє доочищення – біологічним [1–4]. На окремих заводах встановлено кварцеві фільтри, які ефективно витягують смолисті речовини з надсмольної води, і флотаційні установки для знемаслення стічних вод, а також біологічні установки для знешкодження стічних вод [3; 4].

Процес очищення стічних вод здійснюється комплексом біохімічних очисних споруд [4]:

– біохімічні установки, що містять таке: хімічний реактор, усереднювач рівень біореактора I (денітрифікацію сполук азоту в анаеробних умовах), рівень біореактора II (біодеградація з нітрифікацією в аеробних умовах), кінцеві відстійники, усереднювачі та резервуари для зберігання очищених стічних вод, гравітаційні згущувачі шламу і фільтр-преси шламу [4].

– біологічна обробка стічних вод із використанням нітрифікації та процесів денітрифікації [4].

Схема біологічної очистки технологічних вод наведена на рисунку 3.

При цьому основним завданням під час вибору ефективного обладнання з очищення води є зниження навантаження на забруднення до нормативних показників [5; 6]. Багатоступінчаста обробка фенольних стічних вод забезпечує очищення води за показниками, зазначеними в законодавчих вимогах, окрім ПАУ, вільних цианідів і сульфідів. Для того, щоб задовольнити нові вимоги, коксохімічні заводи будуть змушені в найближчому майбутньому модернізувати свої наявні очисні споруди або запровадити нові рішення.

Метою дослідження є аналіз поточного стану методів очищення фенольних стічних вод на коксохімічних підприємствах у сучасних екологічних умовах, аналіз наявних екологічних проблем на ПРАТ «Харківський коксовий завод» і розроблення ефективного методу їх вирішення. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- проаналізувати якість та умови утворення промислових стічних вод коксохімічних підприємств;
- проаналізувати наявні екологічні нормативи до якості фенольних стічних вод перед скиданням у водойми, ґрунт або міські очисні споруди;
- аналіз та розроблення ефективних методів очищення фенольних стічних вод.

Виклад основного матеріалу. Особливість технології коксохімічного виробництва зумовлює значну кількість стічних вод у процесі коксування вугільної шихти, уловлювання та переробки хімічних продуктів коксування.

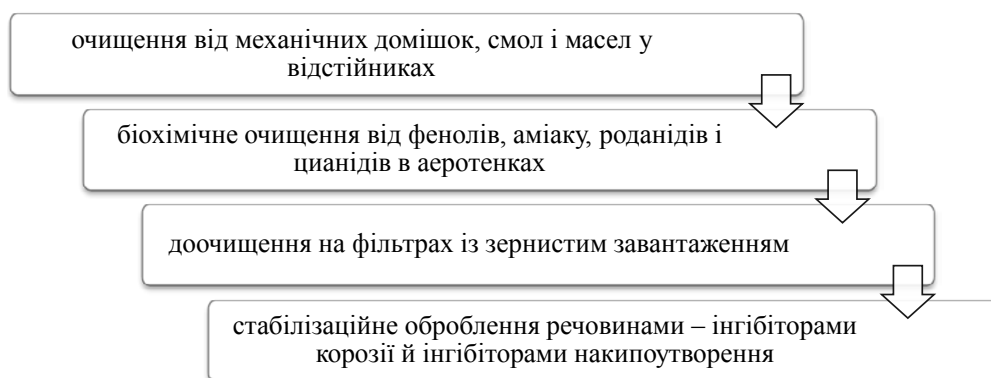


Рис. 2. Схема підготовки фенольних стічних вод

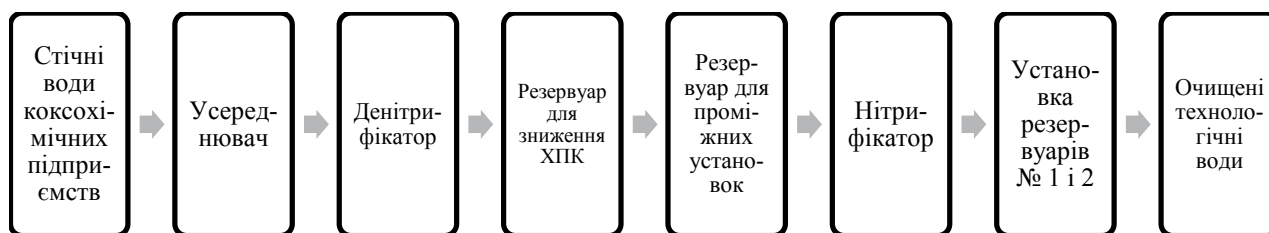


Рис. 3. Схема біологічної обробки технологічних вод [4]

Установлено, що найбільшим джерелом забруднення вод є надлишкова аміачна вода, що утворюється з пірогенетичної вологи шихти [3; 4]. Серед основних забруднень стічних вод коксохімічних підприємств виділяють такі показники: смоли і масла, феноли, аміак, роданіди, цианіди та сульфіді [2–4]. Висока концентрація цих забруднюючих речовин та їх токсичність зумовлюють необхідність у складній та ефективній обробці води перед скиданням у водойми, ґрунт і каналізаційну мережу. Варто зазначити, що лише 3–5 % стічних вод коксохімічних виробництв скидають за межі заводів. Здебільшого вони використовуються для мокрого гасіння коксу, що дає змогу скоротити або запобігти надходженню шкідливих речовин у водойми.

Водовідведення коксохімічного виробництва містить відповідні потоки, класифікація яких наведена на рис. 4 [3]. Найбільший обсяг забруднених стоків належить фенольним стічним водам. У загальнозаводському стоці коксохімічного виробництва, крім фенолів містяться аміак, сірководень, цианіди, бензоли, смоли, які є основними носіями канцерогенних речовин.

На коксохімічних підприємствах із мокрим гасінням коксу виділяють декілька категорій забруднених стічних вод (див. рис. 5) [3].

Коксохімічне виробництво є великим джерелом споживання свіжої води. Для очищення виробничих стічних вод від фенолів і роданідів на

ПраТ «Харківський коксовий завод» застосовують біохімічну установку. Перед подачею води на міські очисні споруди її якість, яка скидається в міську каналізаційну мережу, має відповідати вимогам, що пред'являються КП «Харківводоканал» згідно з Правилами прийому стічних вод у каналізаційну систему м. Харкова (табл. 1).

Дані таблиці 1 свідчать про те, що показники якості стічних вод заводу перевищують гранично допустимі значення вмісту фенолів і азоту амонійного та хлоридів, а за деякими показниками взагалі не контролюються. Тому установки очищення води на коксохімічних заводах зобов'язані адаптувати свої очисні споруди до нових обмежень забруднюючих речовин (табл. 1).

Харківський коксовий завод не здійснює відчутного впливу на якість підземних вод і не приносить значного внеску в проблему підтоплення території району, основною проблемою якого є велика кількість споживання води з артезіанських свердловин, унаслідок чого необхідним є підвищення ефективності роботи систем оборотного водопостачання підприємства.

Оцінювання впливу підприємства на стан поверхневих вод – рік Лопань і Уди – здійснюється шляхом розрахунку поверхневого стоку з території підприємства. Оскільки підприємство не має зливової каналізації, то з поверхневим стоком виносяться забруднюючі речовини, внаслідок чого відбувається



Рис. 4. Водовідведення коксохімічного виробництва

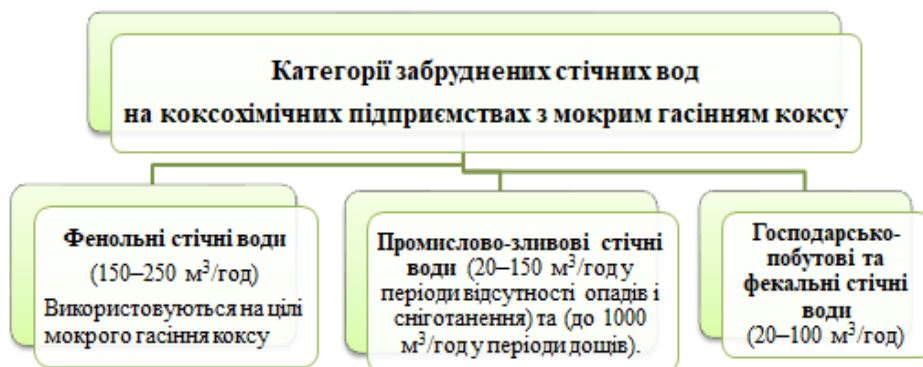


Рис. 5. Категорії забруднень стічних вод

Усереднені показники складу стічних вод, які скидаються в міську каналізацію на ПрАТ «Харківський коксовий завод»

№ п/п	Показники	Одиниця вимірювань	Концентрація речовин перед скидом у каналізацію				
			ПрАТ «ХКЗ»	Норми*	Норми** [5]	Норми** 2006 [6]	Норми** 2014 [7]
1.	pH	од.	8,7–9,0	6,5–9,0			
2.	Завислі речовини	мг/дм ³	41–50	150			
3.	Хлориди	мг/дм ³	860–1460	500	-	1000	1000
4.	Азот амонійний	мг/дм ³	46–66	50	-	100–200	10
5.	Нітрати	мг/дм ³	1,1–1,5	15			
6.	Нітриди	мг/дм ³	0,12	5		10	1
7.	Загальний азот	мг/дм ³	-	-	15–50	-	30
8.	Феноли	мг/дм ³	4–19	20	0,5	15	0,1
9.	Роданіди	мг/дм ³	7,6	50			
10.	Ціаніди	мг/дм ³	0,01–0,02	0,8	0,1	0,5	0,1
11.	БПК ₅	мгО ₂ /дм ³	-	-	20	*	25
12.	ХПК	мгО/дм ³	70–106	-	220	*	250
13.	Сульфати	мг/дм ³	71–111	300			
14.	Сульфіди	мг/дм ³	0	1,5	0,1	-	0,2
15.	СПАР	мг/дм ³	0,19–0,2	0,2			
16.	Поліциклічні ароматичні вуглеводи (ПАУ)	мг/дм ³			0,05	15	15
17.	Тіоцианіди	мг/дм ³	-	-	-	30	10

* Норми, встановлені КП «Харківводоканал»; ** норми, встановлені в європейських країнах.

забруднення річки Лопань. Кількість і характеристику неочищених промислово-зливових стічних вод на ПрАТ «Харківський коксовий завод» наведено на рис. 6.

Унаслідок виконаного розрахунку кількості неочищених поверхнево-зливових стічних вод визначено, що на території підприємства протікає 52,5 тис. м³/рік промислово-зливових стічних вод. Через відсутність зливової каналізації та очищення промислово-зливових стічних вод коксового заводу поверхневі води несуть навантаження за забруднюючими показниками (рис. 7).

Отож через відсутність на підприємстві зливової каналізації та створюваного навантаження від поверхневого стоку підприємство є джерелом впливу на екологічний стан ріки Лопань. Рекомендується організувати збір та очищення зливових і талих вод до норм встановлених «Харківкомуночиствод».

Головні висновки та перспективи дослідження. Проведений аналіз екологічних проблем на підприємстві дав змогу встановити основні екологічні проблеми на ПрАТ «Харківський коксовий завод» та шляхи їх вирішення (рис. 8).

На рисунку 8 наведено основні екологічні проблеми на ПрАТ «Харківський коксовий завод», визначено пріоритети їх вирішення та запропоновано відповідні заходи. Установлено головні екологічні проблеми на підприємстві, а саме:

– скидання стічних вод у міську каналізаційну мережу і висока вартість оплати;

– велике водоспоживання і висока вартість збору за спеціальне водокористування;

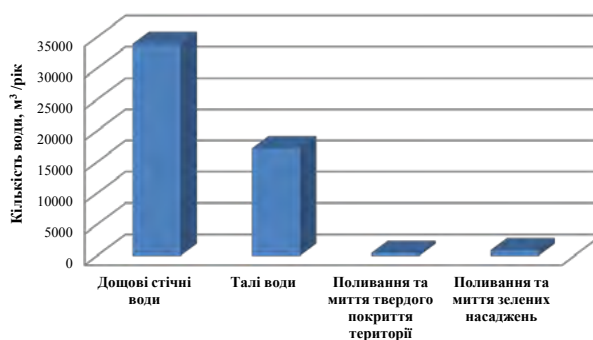


Рис. 6. Кількість неочищених промислово-зливових стічних вод на ПрАТ «Харківський коксовий завод»

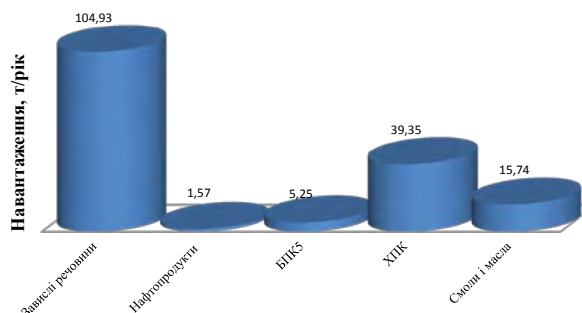


Рис. 7. Досліджуване навантаження від поверхневих вод на ПрАТ «Харківський коксовий завод», т/рік



Рис. 8. Оцінка екологічних проблем на ПрАТ «Харківський коксовий завод» і шляхи їх вирішення

– викиди в атмосферу фенолів від вежі гасіння.

Наявні проблеми можна вирішити шляхом підвищення ефективності роботи системи оборотного водопостачання та біохімічної установки. Підвищення ефективності роботи біохімічної установки досягається шляхом інтенсифікації процесу фізико-хімічного очищення фенольних вод за допомогою дозування ефективного флокулянта Extraflock ($D = 4 \text{ мг/дм}^3$) [8].

Рекомендується здійснювати дозування композиції для запобігання корозії, яка включає інгібітор нітрифікації. Підготовку води пропонується здійснювати в окремій ємності з подальшим фільтруванням і обробленням ультрафіолетовими

променями з подальшим дозуванням в оборотну систему водопостачання заводу. Крім того, використання мікрофільтрів і ультрафіолетових променів також призводить до зменшення кількості завислих речовин в оборотній системі, до нормативних показників і безперебійної роботи спіральних теплообмінників [8; 9].

Отже, пропонується спосіб утилізації фенольних вод із використанням кондиціонованого фенольного стоку спільно зі свіжою водою (чи замість свіжої води) дає змогу знизити кількість реагентів, а також значно скоротити скидання стічних вод у міську каналізаційну мережу та відбір свіжої води з артезіанської свердловини.

Література

- Demadis K.D. et al. Industrial water systems: problems, challenges and solutions for the process industries. Desalination: New Water Culture of South East European Countries-AQUA 2005: Materials of the International Conference, Athens, 21–23 October 2005. Greece: Athens. Vol. 213 (1–3), 2007. P. 38–46.
- Бальцер Д.В., Павлович Л.Б. Использование очищенных фенольных сточных вод в водоснабжении коксохимического производства. *Водоснабжение и санитарная техника*. 2012. № 12. С. 52–58.
- Лісогор О.С. Замкнені системи оборотного водопостачання коксохімічних виробництв: автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.23.04 – «Водопостачання, каналізація»; Харків. держ. техн. ун-т буд-ва та арх. Харків, 2001. 18 с.
- Bargiel P., Zabochnicka-Świątek M. Technologies of Coke Wastewater Treatment in the Frame of Legislation in Force. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*. 2018. Vol. 29. №. 1. S. 11–15.
- Decyzja Wykonawcza Komisji z dnia 28 lutego 2012 roku ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik "BAT" zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/ UE w sprawie emisji przemysłowych w odniesieniu do produkcji żelaza i stali, 2012/135/UE.
- Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych, Dz.U. 2006 nr 136 poz. 964.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz.U. 2014 poz. 1800.
- Nesterenko S.V., Tkachev V.A., Smilka E.P. Reducing the corrosion losses of metals when using phenolic wastewater in coke-plant cooling systems. *Coke and Chemistry*. 2013. Vol. 56. №. 8. P. 286–291.
- Пат. 109035 Україна С 23 F 11/18, С 02 F 1/50. Композиція для запобігання корозії металів в оборотних системах та спосіб утилізації стічних вод промислових підприємств, які містять амонійний азот / С.В. Нестеренко, О.П. Смілка, В.І. Григоров, Л.Д. Канцедал, Л.П. Банніков, В.О. Ткачов (Україна); Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О.М. Бекетова. № u2013 07467; заявл. 12.06.13; опубл. 10.07.15, Бюл. № 13.