**МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАСТВОРЕННЫХ ФЕНОЛОВ**

(Литературный обзор и выбор наиболее подходящего метода)

Проблема полной очистки производствен­ных стоков от растворенных в воде органических веществ, в частности фенолов, является одной из наиболее важных и одновременно трудно решаемых. Несмотря на огромное число отечественных и зарубежных разработок, данную проблему нельзя считать решенной. Причин этому несколько. Во-первых, многооб­разие систем по химическому составу и усло­виям образования и существования требует проведения индивидуальных исследований для каждого конкретного случая, что не всегда возможно. Во-вторых, технология достаточно полной очистки воды, как правило, диктует соблюдение особых условий, которые трудно выполнимы на практике. В-третьих, многие эффективные способы глубокой очистки со­пряжены с большими экономическими и ре­сурсными затратами, использо­ванием дефицитных реагентов с последующей их регенерацией, утилизацией или захоронени­ем отходов; и для некоторых предприятий все это выполнить очень сложно. Поэтому поиск новых эффективных способов очистки про­мышленных сточных вод является по-прежнему актуальным.

В большинстве фундаментальных исследо­ваний по данной проблеме рассматриваются модельные системы, состоящие из воды и основной примеси - фенолов; при этом всей совокупности сопутствующих веществ не уделяется доста­точного внимания. Методы очистки воды часто рассматривают отдельно для различных классов примесей: минеральных веществ, органических продуктов, растворен­ных газов и коллоидных растворов.

Для снижения концентраций нефтепродук­тов в воде до уровня ПДК применяют методы глубокой очистки, как правило, на заключи­тельных стадиях водоочистки.

При переработке нефти с достаточно высо­кой концентрацией серы образуются стоки, содержащие, мг/л: нефтепродуктов - 3000; летучих фенолов - 5000; БПКполн - 75000; ХПК - 85000; сульфидов - 26000; общей серы -35000; общая щелочность составляет 100000, показатель рН равен 14.

Концентрация растворенных нефтепродук­тов в воде определяется химическим составом и структурой молекул загрязнения. Ниже при­ведены значения растворимости наиболее распространенных нефтепродуктов в воде:

Таблица 1.

|  |  |
| --- | --- |
| Вещество | Растворимость, мг/л |
| Нефть  Дизельное топливо  Керосин  Бензин  Мазут  Пентан  Октан  Декан  Додекан  Бензол  Толуол  Фенол  Формальдегид  Диоксан | 10 … 15  8 … 22  2 … 5  9 … 505   * 1. … 2   38.5  0.66  0.016  0.0037  1780  515  67000(160С) не ограничено(66 0С)  не ограничено  не ограничено |

Из анализа представленных данных следует, что фенол особо опасен ввиду его относительно хорошей растворимости в воде. Опасны также и другие циклические и арома­тические соединения и спирты.

При выборе метода обезвреживания фенолов в воде, прежде всего, следует установить химический и групповой состав загрязнений присутствующих в ней. Далее на основании требований, предъявляемых к состоянию воды и ее объему, подбирают наиболее эффективный и дешевый метод очистки.

Методы глубокой очистки условно можно разделить на две группы: регенеративные и деструктивные.

К основным деструктивным методам обезвреживания сточных вод от растворенного фенола относятся термоокислительные, окислительные методы, а также электрохимическое окисление и гидролиз. Деструктивные методы применяют в случае невозможности или экономической нецелесообразности извлечения примесей из сточных вод, в данном случае из-за малого содержания примесей фенола в отводимых сточных водах установки ЭЛОУ-АВТ-4, не требующего возврата фенола в производство. Выбор деструктивного метода для обезвреживания сточных вод производится главным образом с учетом расхода сточных вод, состава, количества фенола и требований к качеству очищенной воды и возможности ее повторного использования.

Применение регенерационных методов для очистки сточных вод химических производств позволяет обезвреживать сточные воды и извлекать фенолы, с последующим их применением. Но для установки ЭЛОУ-АВТ-4 использование этих методов нецелесообразно ввиду малого количества фенолов содержащихся в отводимых сточных водах. Существуют следующие регенерационные методы извлечения фенолов – экстракционная очистка, перегонка, ректификация, адсорбция, ионообменная очистка, обратный осмос, ультрафильтрация, этерификация, полимеризация, поликонденсация, биологическая очистка и перевод фенолов в малорастворимые соединения.

Не все из перечисленных методов позволя­ют производить очистку сточных вод от фенолов до уровня ПДК и ниже.

В данной работе рассматриваются те мето­ды, которыми удается очищать воду от фенолов до уровня ПДК и ниже.

**Физические свойства фенолов.**

Фенол (бензенол) – кристаллическое вещество, с температурой плавления 43 0С, температурой кипения 181 0С, растворяется в воде (при 15 0С – около 8%). С водой дает гидрат (температура плавления 16 0С), называемый обычно карболовой кислотой. Небольшие количества воды сильно снижают температуру плавления фенола. Он обладает характерным запахом. Фенол вызывает ожоги на коже. Является одним из первых примененных в медицине антисептиков. Фенол содержится в моче человека и животных, так как белковые аминокислоты, содержащие бензольное кольцо, при расщеплении в организме дают фенол.

**ДЕСТРУКТИВНЫЕ МЕТОДЫ**

**Парофазное окисление**

Термическое парофазное окисление проте­кает при температурах 800,,,1000°С и заключа­ется в испарении сточной воды в печи при избытке воздуха [6]. Сущность данного метода заключается в окислении фенолов кислородом воздуха при повышенной температуре. Применение катализато­ров позволяет снизить температуру процесса до 350,,,450°С. В качестве катализаторов исполь­зуют алюмосиликатные носители с нанесенны­ми на их поверхность платиной или палладием. Можно применять медно-оксидные и медно-хромоксидные катализаторы [6,7], но они менее активны по сравнению с платиновыми и палладиевыми.

Степень окисления составляет 96-100%. При температуре 350-400°С очистка осуществ­ляется полностью. Снижение температуры приводит к уменьшению глубины окисления. Процесс протекает при небольшом избытке воздуха (1.3 раза).

Процесс глубокого окисления чувствителен к действию ряда соединений, содержащих серу, мышьяк, свинец, хлор и фосфор, которые яв­ляются дезактивирующими ядами и снижают срок службы катализатора.

Существенным недостатком процесса считают большие энер­гозатраты, связанные с переводом сточных вод в парообразное состояние. Поэтому целесооб­разно использовать этот процесс в следующих случаях:

* где водяные пары, загрязненные углеводородами, уже имеют необходимую температуру;
* или в тех случаях, когда требует­ся получать высокочистую воду (без примесей органических веществ и тяжелых металлов) в небольших количествах и для специальных целей;
* для небольшого количества сточных вод содержащих высокотоксичные органические примеси, извлечение и обезвреживание которых другими методами невозможно;
* при извлечении ценных минеральных примесей;
* в случае наличия горючих производственных отходов, которые могут быть использованы вместо топлива.

**Жидкофазное окисление**

Жидкофазное окисление нефтепродуктов кислородом воздуха осуществляется при тем­пературе 200…300°С и давлении 10…15 МПа;

Время экспозиции составляет 30…60 мин. При этом окисляются 80…100% органических и элементоорганических соединений. Диапазон концентраций веществ, подаваемых на окисле­ние, может быть достаточно высоким - от сотен мг/л до нескольких г/л, причем без уве­личения времени пребывания в реакторе [7].

С целью ускорения процесса и повышения глубины деструкции углеводородов жидкофазное окисление проводят в щелочной и слабо­щелочной среде; при этом на скорость окисле­ния может оказывать влияние и вид щелочного агента. Большую роль играет температура процесса. С повышением температуры сущест­венно возрастает глубина окисления. С ростом давления увеличивается растворимость кисло­рода в воде, что приводит к ускорению реак­ции. Поэтому процесс жидкофазного окисления проводят при высоких давлениях.

Параметры процесса определяются видом загрязнений. Так, в случае фенолов степень окисления 97…99% достигается при температу­ре 250…300°С. Избыток кислорода должен составлять 1.1…1.5 по отношению к стехиометрическому.

При окислении фенольной сточной воды максимальное количество летучих с паром кислот (в пересчете на уксусную кислоту) образуется при температуре около 200 0С. Окисление фенолов в присутствии щелочи позволяет получать 3-4 % -ные растворы ацетата натрия и других солей [21].

Применение катализаторов при жидкофазном окислении позволяет снизить температуру процесса до 180°С и давление - до 1.7 МПа [7]. В процессе жидкофазного окисления фенола в воде на оксиде меди, нанесенном на активный оксид алюминия, при температуре 130…145°С, давлении 1.0…1.3 МПа и времени контакта 45…90 мин была достигнута полная его деструкция [8].

В качестве катализаторов используют в ос­новном металлы переменной валентности, их оксиды и соли. Чаще всего это металлы VIII группы, а также С*и*, М*п* и их соеди­нения. Катализаторы в реакционную среду вводят в виде диспергированных чистых ме­таллов или нанесенные на оксид алюминия или активированный уголь. Соли могут быть ис­пользованы как растворенные гомогенные катализаторы или как гетерогенные.

Применение каталитических систем позво­ляет разрушить практически все встречающие­ся в стоках органические соединения. В резуль­тате обработки происходит глубокое окисление органических веществ до С02 и Н2 О.

Метод жидкофазного окисления обладает следующими преимуществами - отсутствие необходимости испарения воды, универсальность (наряду с фенолами возможно удаление из сточных вод и других веществ).

К недостаткам жидкофазного окисления следует отнести сложное аппаратурное оформ­ление процесса: насосы и компрессоры высоко­го давления, необходимость применения доро­гостоящих конструкционных материалов и высоколегированных сталей по всему тракту высокого давления, образование накипи на теплопередающих поверхностях.

**Озонирование**

Озонирование - широко используемый спо­соб глубокой очистки воды от фенолов, а также от других нефтепродуктов. Озон обладает большой окислительной способ­ностью, оказывает сильное бактерицидное действие, устраняет неприятный запах и прив­кус и возвращает воде естественный цвет.

Окислительные свойства озона в воде могут проявляться в реакциях прямого окисления, озонолиза, катализа, окисления радикалами и полимеризации. Прямому окислению подвер­гаются некоторые органические соединения. Каталитическое действие озона заключается в инициировании реакций окисления растворен­ным в воде кислородом.

Окисление озоном протекает по месту двойной связи бензольного кольца и параллельно окисляется гидрокисльный радикал с последующей рекомбинацией пероксирадикалов, пероксид водорода реагирует с озоном, образуя воду и кислород.

Для ускорения процесса инициирования целесообразно окисление проводить в щелочной среде. Чем выше величина показателя рН среды, тем больше степень окисляемости озоном. Оптимальное значение рН для окисления фенолов концентрацией менее 50 мг/л – равно 11.4 [30], результаты опытов приведены в таблице (2).

Таблица 2.

Результаты окисления озоном фенолов в водном растворе

(начальная концентрация фенолов в воде 100 мг/л, рН = 12).

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Фенол | | о-Крезол | | м-Крезол | |
| Расход озона, мг/л | Содержание фенола, мг/л | Расход озона, мг/л | Содержание о-Крезола, мг/л | Расход озона, мг/л | Содержание м-Крезола,  мг/л |
| 0  54  110  180  220  260 | 96  47  12  0,4  0,2  0,1 | 0  49  100  150  200  240 | 99  46  11  1,7  0,2  0,1 | 0  57  110  150  200  260 | 99  41  2,7  0,4  -  - |

Метод озонирования позволяет эффективно очищать воду от фенолов, при этом образуются альдегиды, щавелевая и дикарбоновые кислоты, гидропероксид, диоксид углерода и вода. Озон может быть применен для глубокой очистки слабо концентрированных сточных вод, содержащих биологически трудно окисляемые вещества. С помощью озониро­вания можно достичь очистки сточных вод до уровня 0.05 мг/л и ниже. При озонировании фенольных сточных вод содержащих другие примеси углеводородов образующихся при обессоливании - обезвоживании нефтепродуктов расход озона значительно возрастает по сравнению с расходом на озонирование чистых водных растворов, и достигает 5…10 г озона и более на 1 г фенола [21].

В работе [10] отмечается, что степень очистки нефтесодержащих сточ­ных вод, имеющих сложный состав, с помощью озонирования может колебаться в пределах 50…75%. Причем в озонируемой воде остаются промежуточные продукты окисления углеводо­родов, не поддающиеся дальнейшему разруше­нию и являющиеся более опасными, чем ис­ходные вещества. Время контакта очищаемой воды, содержащей не более 0.5 мг/л нефтепро­дуктов, с озоном в реакторе должно быть не менее 13-15 мин. При несоблюдении этого условия реакция окисления идет не до конца, т.е. не до образования С02 и Н 2О, и выделяются очень опасные кислородсодержащие органиче­ские соединения. При окислении озоном бром-фтор-хлорорганики образуются бромистая, фтористая и соляная кислоты, а в случае хлорорганики - фосген, являющийся боевым отравляющим веществом.

Процесс озонирования осуществляют в барботажных ваннах или смесителях, в которых вода смешивается с озонируемым воздухом или кислородом [13, 14]. Для производства 1 кг озона требуется 15 кВт электроэнергии. Расход электроэнергии на 1 кг окисленного фенола составляет 50-100 кВт ч, в чистом водном растворе [31].

Преимуществом данного метода очистки можно считать то, что в воду не вносятся химические реагенты.

К недостаткам процесса озонирования сле­дует отнести: малое время жизни молекул озона; низкий коэффициент полезного действия озонаторов; высокую стоимость озона; необхо­димость применения коррозионно-стойких ма­териалов для оборудования; токсичность озона (ПДК в воздухе 0.0001 мг/л); образование при окислении высокомолекулярных соединений промежуточных токсичных органических веществ; высокую чувствительность к наруше­ниям технологических параметров озонирова­ния (скорости прокачки воды и составу загряз­нений); недопустимость присутствия в озони­руемой воде клеточной массы водорослей и микроорганизмов, поскольку высвобождаемые белковые соединения и аминокислоты в ходе дальнейшего озонирования могут образовывать высокотоксичные соединения.

**Метод обработки хлором и хлорсодержащими агентами**

Одним из эффективных методов очистки сточных вод от фенолов является окисление «активным хлором». Установлено, что в зависимости от дозы «активного хлора» образуются хлорпроизводные фенола . 2-хлорфенол; 2,6-дихлорфенол, трихлорфенол. Увеличение дозы «активного хлора» до 6 мг на 1 мг фенола приводит к окислению фенола до малеинового ангидрида, образующегося при взаимодействии с водой малеиновую кислоту. Одновремено в воде содержаться хлорфенолы, пирокатехин, пирагалол и хиноидные соединения. Для более полного разрушения фенолов необходима доза «активного хлора» 8 мг на 1 мг фенола. В этом случае в оборотной воде содержаться, кроме малеиновой кислоты, муконовая и муравьиная кислота [1].

Таким образом, окисление фенола «активным хлором» происходит по стадиям: хлорфенолы – многоатомные фенолы и хиноидные соединения – карбоновые кислоты.

Основным фактором, от которого зависит скорость окисления фенола, является величина рН. Лучшие результаты достигаются при окислении фенола в слабощелочной среде (рН=7.2…8.5). Практически для сточных вод доза «активного хлора» будет выше 8-9 мг/л вследствие расходования хлора на окисление других примесей, всегда присутствующих в сточных водах.

Оптимальной температурой окисления является 400 С. При этой температуре скорость реакции окисления фенола в 2-3 раза выше, чем при 20 0С. увеличение температуры более 45 0С нецелесообразно вследствие перехода гипохлоритов в хлораты, имеющие более низкую окислительную способность.

На скорость окисления фенолов «активным хлором» в небольшой степени оказывают положительное влияние соли тяжелых металлов, например, соли трехвалентного железа [32].

**Метод окисления диоксидом хлора**

Водные растворы диоксида хлора в кислой среде довольно устойчивы. С повышением температуры и рН скорость разложения диоксида хлора увеличивается, особенно на свету. В щелочной среде диоксид хлора гидролизируется с образованием хлоритов и хлоратов. Фенол легко окисляется диоксидом хлора. В кислой и нейтральной средах основным продуктом окисления является бензохинон. Расход диоксида хлора на окисление 1 мг фенола до бензохинона составляет 1-1,2 мг. В щелочной среде при избытке диоксида хлора основные продукты окисления фенола – органические кислоты (из которых идентифицированы малеиновая и щавелевая). Для полного окисления 1 мг фенола до органических кислот при продолжительности контакта 15…20 мин необходимо 5 мг диоксида хлора [33].

Обработка сточных вод, загрязненных фенолами, диоксидом хлора может приводить к образованию хиноидных соединений или к разрыву бензольного кольца и образованию органических кислот – конечных продуктов окисления.

**Метод окисления кислородом воздуха**

Фенолы, растворенные в сточных водах, относительно легко окисляются кислородом воздуха. При взаимодействии с кислородом фенолы претерпевают глубокие структурные превращения: гидроксилируются, образуют хиноны, оксихиноны карбоновые, гуминовые кислоты перекисные соединения, а также продукты уплотнения. Дальнейшее окисление может привести к образованию диоксида углерода и воды. Глубина превращения фенолов зависит от параметров окисления. Многоатомные фенолы окисляются интенсивнее одноатомных. Особенно при рН=7. Например, степень разложения метилрезорциновой и диметлирезорциновой фракции при температуре сточной воды 40 0С и рН=9,5…13 составляет 30…50%, причем наблюдается образование продуктов уплотнения и конденсации фенолов, плохо растворимых в воде [34].

**Пероксид водорода**

Пероксид водорода являющийся одним из сильных окислителей, применяют обычно в виде 30% водного раствора. Разложение пероксида водорода - экзотермично, катализируется некоторыми металлами переменной валентности (железо, медь, марганец, кобальт, цирконий) и их солями. При окислении фенола пероксидом водорода в присутствии двухвалентного железа рН раствора снижается, при этом окислившееся - трехвалентное железо выпадает в осадок. Более 90% фенола окисляется в течение 10 мин. Для корректировки рН в воду добавляют щелочные агенты. Эффект очистки воды при использовании гидрооксида кальция выше [39]

Применение пероксида водорода не приведет к вторичному загрязнению воды продуктами разложения реагента.

Сравнение «чистых» окислителей показывает, что пероксид водорода обладает целым рядом технологических преимуществ. Основным из них является возможность обработки сточных вод в широком диапазоне значений концентраций, температур и рН. Не менее важна высокая селективность окисления различных примесей сточных вод при подборе условий проведения процесса. Данное обстоятельство обычно позволяет минимизировать затраты на реагенты. Другим преимуществом применения пероксида водорода является его относительно высокая стабильность в отличие от других окислителей, сравнительная простота аппаратурного оформления процесса. Особо следует отметить, что остаточная концентрация пероксида водорода способствует процессу последующей аэробной, биологической очистки, а в природных водах пероксид водорода, в отличие от хлора, играет положительную роль.

**Радиационная очистка**

При обработке воды излучением высокой энергии (у-излучение Со 50, Сs 137) происходят окисление и полимеризация органических и неорганических веществ, в том числе биологи­чески не разлагаемых (предельные углеводоро­ды) и токсичных соединений, осаждение кол­лоидных и взвешенных частиц, дезинфекция и дезодорация. Радиационная очистка, являю­щаяся быстрым одностадийным процессом, дает комплексный эффект [15].

Очищенная радиационным способом вода может быть использована для организации замкнутого водооборотного снабжения. Радиа­ционная обработка не создает остаточной радиоактивности, так как применяемые источ­ники имеют энергию ниже порога ядерных реакций.

Продукты радиолиза воды реагируют с рас­творенными в ней загрязнениями, полностью разрушая их до СО 2 и Н 20 или окисляя до соединений, которые по токсикологическим показателям менее опасны, чем исходные.

Основой процесса радиационной очистки сточных вод может быть также соосаждение органических веществ с осадком, образующим­ся при радиационной полимеризации в водных растворах. Эти вещества могут присутствовать в стоке или специально туда вводиться. Про­цесс радиационной полимеризации происходит по цепному механизму. Поэтому для его реали­зации необходимы небольшие дозы излучения и малое время пребывания в реакторе.

У-облучение кобальтом –60 в проточной системе при мощности дозы 0,48 Вт/кг водных растворов, содержащих 10 мг/л фенолов в течении 20 мин полностью разлагает его до воды и углекислого газа), орость разложения составляет 0,25 мг/(л мин).

Барботирование воздуха через слой воды, обрабатываемой излучением, резко интенсифи­цирует процесс очистки, и органические соеди­нения полностью разлагаются при меньшей дозе облучения, чем без барботирования возду­ха. Повышение температуры до 80 0С увеличивает в 2 раза выход продуктов разложения фенола [40].

При очистке облучением у-лучами необхо­димо предусмотреть повышенные меры кон­троля за техникой безопасности при работе с радиоактивными изотопами и организовать специальную подготовку обслуживающего персонала.

**Биологическая очистка.**

Сущность биологической очистки заключа­ется в биохимическом окислении органики и аммонийного азота в присутствии бактерий-минерализаторов. Для нормального процесса синтеза клеточного вещества, а следовательно, и эффективной очистки сточной воды в водной среде должна быть достаточная концентрация всех основных элементов питания - углерода, содержание которого обычно характеризуется величиной биологически потребляемого кисло­рода (БПК), азота и фосфора; их соотношение должно удовлетворять следующему требова­нию: БПК: азот: фосфор, равного 100:5:1. При этом степень их удаления из сточных вод в оптимальных условиях (t=25-30°С, рН=6.5-7.5, указанное соотношение биогенных элементов, отсутствие ядовитых для микроорганизмов веществ) со­ставляет 85-90% [2].

**БИОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА**

Эффект воздействия мочевины на селективное ускоре­ние биоразложения фенола при биохимической очистке многокомпонентной смеси сточных вод подробно изучено Шарифуллиным В.Н. [41]. Мочевина играет роль не только биоген­ной азотосодержащей добавки, но также вещества, образующего с фенолом легко окисляемое со­единение включения.

Известные способы интенсификации биоочистки сточных вод [45] предусматривают:

• применение технического кислорода вместо воздуха;

• использование специфической микрофлоры;

• создание рациональных технологических схем;

• оптимизацию температурного режима про­цесса.

Каждый из этих способов имеет свои досто­инства и недостатки. Остановимся на некоторых недостатках. Применение технического кисло­рода требует дополнительных затрат, кроме то­го, необходимо тщательное смешение газа с жидкостью. Использование специфической мик­рофлоры применяется крайне редко вследствие сложностей с поддержанием заданного состава активного ила. Рационализация технологических схем предпочтительна для проектируемых со­оружений, поскольку реконструкция сущест­вующих установок требует серьезных капиталь­ных затрат. Управление температурой в про­мышленном аппарате приводит к значительному удорожанию очистки. Кроме того, перечислен­ные способы интенсификации направлены на ускорение биоокисления всех компонентов сточных вод. Однако промышленные сточные воды содержат широкий спектр загрязнителей - от легко окисляемых до трудно окисляемых ком­понентов, а скорость процесса очистки опреде­ляется только скоростью биоокисления послед­них. Поэтому возникает вопрос - нельзя ли пу­тем определенных воздействий ускорить био­окисление только трудно окисляемых веществ, что могло бы значительно удешевить интенси­фикацию биоочистки. Один из путей решения такой задачи может основываться на явлении образования между «сложным» и «простым» особого вида соединений - соединений включе­ния, в результате чего ослабляются внутримоле­кулярные связи «сложного» вещества и оно при­обретает свойства «простого» вещества [46].

Для ускорения биоокисления фенола подобрано легко окисляемое вещество, способное образовывать соединения включения. В работе [46] рассмотре­но образование соединений включения некото­рых углеводородов с мочевиной. В рабо­те [41]было исследовано влияние мочевины на уско­рение биоокисления фенола.

Исследования по ускорению биоокисления фенола в сточной воде

Таблица 3. Параметры сточной воды (в присутствии мочевины)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показатели стока | До очистки | После очистки | |
| Контроль | Опыт |
| РН | 9.2 | 9.0 | 9.0 |
| ХПК, мг 02/л | 720 | 110 | 90 |
| Гликоля, мг/л | 150 | 0.96 | 0.86 |
| СПАВ, мг/л | 7.4 | 1.1 | 1.8 |
| Фенол, мг/л | 24.8 | 0.08 | 0.012 |
| NН4+, мг/л | 13.6 | 1.1 | 0.9 |
| Фосфор, мг/л | 0.02 | 0.8 | 0.7 |
| NO2, мг/л | 0.02 | 0.5 | 0.5 |

Таблица 4. параметры сточной воды (в присутствии смеси сульфата аммония и мочевины)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | До очи­ | после | Очистки |
| Показатели стока |  |  |  |
|  | Стки | Контроль | Опыт |
| РН | 9.8 | 9.2 | 9.3 |
| ХПК, мг *0-г/л* | 620 | 110 | 90 |
| Гликоли, мг/л | 155 | 1.1 | 0.95 |
| СПАВ, мг/л | 8.2 | 1.1 | 1.3 |
| Фенол, мг/л | 23.3 | 0.1 | 0.01 |
| NH4+, мг/л | 9.0 | 0.9 | 0.85 |
| Фосфор, мг/л | 1.4 | 0.6 | 0.85 |
| NO2-, мг/л | 0.006 | 0.005 | 0.005 |

Введение мочевины в среду в качестве добавки приводит к снижению концентраций фенола в стоках примерно в 10 раз. Вопрос о механизме этого эффекта сложен, и пока можно сделать первые предположения

1. Мочевина оказывает селективное ускоряю­щее воздействие на биоочистку, то есть уве­личивается скорость биоразложения только фенола, в то время как на другие компоненты сточной воды заметное влияние не замечено.

2. Ускоряющий эффект мочевины проявляется как при сохранении нормального количества вносимого с мочевиной азота, так и при его избытке.

Можно пред­положить, что мочевина выполняет в системе биохимической очистки сточных вод две функ­ции:

• как биогенная азотосодержащая добавка,

• как стимулятор биоокисления некоторых компонентов. Способом ускорения биоокис­ления является образование легко окисляемого соединения включения.

Таким образом, селективное ускорение биоразложения фенола в присутствии мочевины, может использоваться как эффективный способ интенсификации биоочи­стки сточных вод.

**Электрохимическая очистка**

При электрохимической очистке сточных вод происходят процессы электрохимического восстановления и окисления органических примесей соответственно на катоде и аноде. Катодные процессы обусловлены присоединением водорода или замещением электроотрицательных функциональных групп на водород. Анодные процессы могут происходить под действием атомарного кислорода в результате взаимодействия фенола с перекисью водорода, образующегося при димеризации свободных гидроксильных радикалов, а также вследствие непосредственной отдачи электрона аноду молекулой органического вещества.

Электрохимическое окисление фенола сопровождается образованием малеиновой кислоты и диоксида углерода [14, с.17]

С6 Н5 ОН + 7 НОН 🡪 НООСНС=СНСООН +2СО2 +8Н2

Окисление фенола при концентрации более 1 г/л на анодах из графита и магнетита при плотности тока 100…200 А/м2 требует значительных расходов электроэнергии (0,3 … 0,5 кВт ч на 1 г фенола). При добавлении в сточную воду 2-3 г хлористого натрия на 1 г фенола расход электроэнергии снижается до 0,03…0,05 кВт ч. температура 65…75 0С.

Предложен способ позволяющий повысить эффективность и надежность процесса и уменьшить вероятность образования хлорорганических соединений, снизить расход электроэнергии и активированного угля на очищение геотермальной воды по сравнению с прямым электролизом и адсорбцией, создать практически безотходный цикл очистки фенол содержащей воды [47].

Органические соединения при хлорировании переходят в более опасные соединения [10]. Метод характеризуется невысокой глубиной окисления соединений с числом углеродных атомов более пяти, опасен для обслуживающе­го персонала ввиду высокой токсичности моле­кулярного хлора, оборудование должно изготавливаться только из высоколегированных сталей. Однако метод довольно деше­вый, и поэтому хлорирование используется только в слаборазвитых странах. В нашей стране от данного метода постепенно отказы­ваются.

Таким образом, сопоставительный анализ показал, что первые два метода глубокой очи­стки воды - паро-фазный и жидкофазный - пригодны только для очистки малых количеств воды (не более нескольких кубических метров в сутки).

Перспективными представляются методы озонирования с УФ-инициированием и радиа­ционная обработка. Общим недостатком этих методов является зависимость эффективности очистки от молекулярного состава загрязнений и скорости потока через реактор. Совместное их использование позволит резко повысить эффективность очистки, сократить количество озона и доз у-излучения, производить обработ­ку больших количеств воды и автоматизиро­вать процесс очистки.

**РЕГЕНЕРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ**

Применение регенерационных методов для очистки сточных вод от фенолов применимо в основном в производствах связанных с использованием большого их количества, главным образом для возврата в процесс, для уменьшения потерь сырья, регентов, продукции. К таким методам относится экстракция, ректификация, обратный осмос и ультрафильтрация. Рассмотрение данных методов для условий установки ЭЛОУ-АВТ-4 будет поверхностным.

Экстракционная очистка

Температура оказывает существенное влияние на эффективность процесса экстракции вследствие изменения растворимости веществ и взаимной растворимости органической и водной фаз. Наличие в сточной воде нейтральных солей хлористого калия и натрия может оказывать высаливающее действие, т.е. понижать растворимость извлекаемого компонента и повышать эффективность экстракции. Введение в сточную воду веществ, повышающих растворимость в воде извлекаемого компонента (гидротропных веществ), таких, как мочевина, глицерин, ацетон, приводит к снижению эффективности процесса экстракции. На коэффициент распределения оказывает влияние рН сточной воды. Часто экстракция смесью двух растворителей оказывается более эффективной, чем раздельное применение компонентов смеси. (синергетический эффект). В качестве растворителей используются следующие вещества: бензол, простые и сложные эфиры, антраценовое масло, поглотительное масло, сырой бензол, побочные продукты производства бутилового спирта, бутилацетат. [21]

Рассмотрено влияние магнитной обработки фенольной воды на процесс дефеноляции способом экстракции в работе [19].

Магнитное поле оказывает определенное воздействие на водные системы, теоретическая сущность которого не совсем ясна. Изменения под действием омагничивания происходят именно в структуре воды, например – появление развитой системы водородных связей, воздействие на орта – пара модификации водной молекулы, ориентацией спинов протонов в отдельных молекулах. Эти изменения связаны с наличием в воде различных примесей. Суммарный результат воздействия магнитного поля принято называть эффектом намагничивания или магнитным эффектом.

Экстракция фенолов из омагниченной воды происходит более полно, чем из неомагниченной. Для достижения определенного эффекта очистки от фенолов в случае омагниченной воды пот­ребуется меньше растворителя, чем в случае очистки неомагниченной воды, в результате омагничивания уменьшается также остаточное содержание растворителя в очищенной воде. Следовательно снижается и энергорасходы на регенерацию растворителя как из омагниченной воды, так и из экстракта.

Много осложнений при проведения промышленного процесса экстракции фенолов вызывает образование эмульсии в системе растворитель - вода в экстракционных аппаратах. Хотя сущность и причины этого явления не выяснены, наблюдения за экстрагированием омагниченных вод, что в этих условиях образования эмульсии не наблюдалось. Резко снизилась ско­рость образования отложений, как в колонне, так и в кипятильнике тракта регенерации растворителя из фенольного экстракта.

**Очистка перегонкой и ректификацией**

Существуют следующие способы: простая перегонка, перегонка в присутствии водяного пара или инертного носителя, азеотропную перегонка, ректификация, вакуум-выпарка.

Вакуум-выпарка

Методом, получившим широкое промышлен­ное освоение, является *выпарка,* в ходе которой мож­но получить концентрат и сконденсировать чистую воду из паровой фазы. Выпаривание широко при­меняется для концентрирования фенола при содержании последнего в растворе не менее 5-6% . Кроме того, этот метод связан с большим расходом энергии, что делает его экономически нецелесообразным, осо­бенно при очистке низко концентрированных сточных вод.

**Ионообменная очистка**

При ионообменной обработке сточных вод, содержащих фенолы, наряду с ионным обменом протекают процессы хемосорбции и физической адсорбции органических веществ ионитами [21,5]. Диффузионные затруднения при обмене крупных органических ионов обусловливают целесообразность применения «мало сшитых» ионообменных смол. Значительное увеличение в объеме при набухании «малосшитых» смол дает возможность диффундировать в них крупным органическим ионам.

При ионообменном поглощении органических ионов скорость достижения равновесия обычно значительно меньше, чем при обмене неорганических ионов. Следует учитывать, что процесс поглощения больших органических ионов имеет внутри диффузионный характер, поэтому скорость фильтрования сточной воды через слой ионита должна быть, как правило, невелика. Эффективность ионообменной очистки сточных вод от фенолов в большой степени зависит от минерального состава сточных вод. Наличие в воде минеральных солей отражается на равновесии ионообменного процесса [21].

Присутствие многовалентных катионов при поглощении органических оснований приводит к вытеснению органических веществ в раствор и резкому снижению емкости ионитов.

Для удаления фенола из сточных вод предложены различные иониты: сульфокатионы и сильноосновные аниониты; аниониты Permutit ES, Amberlite 410 , а также катионит CS-1 ; сильноосновной анионит Dowe-X-1 (327 кг/м 3 ), бифункциональный анионит LF (230 кг/м 3 ), слабоосновной анионит Wofatit M (47,8 кг/м 3 ), сульфоуголь Escasbo (58,9 кг/м 3 ) [21]. Степень очистки сточных вод от фенола обычно составляет 95 %. Предложено регенерировать иониты 0,5 Н раствором серной кислоты или 5-10 % раствором едкого кали.

Применение отечественных ионитов позволяет извлекать из сточных вод более 90-95 % фенолов. Аниониты АВ-17 и ЭДЭ-10П в ОН-форме сорбируют фенол из водных растворов в результате ионного обмена и молекулярной сорбции [11]. Применение сильноосновного анионита АВ-16 позволяет снижать концентрацию фенолов в воде от 450 до 22 мг/л [21]. Емкость анионита при этом достигает 70 % (масс.). Введение в раствор минеральных солей (NaCL и Na2SO4 ) уменьшает емкость анионитов. Следует отметить, что емкость анионита АВ-17 по фенолу постоянна при изменении рН в пределах 6-12, а анионит ЭДЭ-10П имеет максимальную емкость при рН=8,5 [5]. Поглощение фенола смолой КУ-21 пропорционально концентрации фенола в воде и значительно увеличивается при уменьшении крупности частиц смолы, что служит дополнительным подтверждением физического характера адсорбции фенола из воды катионитами. Положительные результаты получены при извлечении фенолов из сточных вод газосборников коксохимического производства с помощью сульфоугля [21].

Значительную поглотительную способность имеют аниониты – сополимеры, в частности продукты полимеризации и сополимеризации производных винилпиридина [5], способные к комплексообразованию с фенолами.

**ЭЛЕКТРОСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА**

Успех применения электросорбционной тех­нологии во многом зависит от эксплутационных характеристик используемых сорбентов, к кото­рым предъявляются следующие требования: стойкость к окислению, химическая, механиче­ская, гидролитическая устойчивость, достаточ­ная сорбционная ёмкость, отсутствие загряз­няющих органических и неорганических приме­сей.

Традиционно в качестве адсорбентов ис­пользуют активированные угли.

При погружении пары пористых электродов (один является катодом, второй - анодом) в сточную воду происходят следующие процессы.

Неорганические катионы и анионы притяги­ваются к поверхности пористого электрода и адсорбируются под влиянием электрического поля. В некоторых случаях (например, при ад­сорбции ионов тяжелых металлов) катионы раз­ряжаются на поверхности катода (катодное вос­становление до чистых металлов) и таким обра­зом выводятся из сточной воды.

В стадии регенерации, при смене полярности электродов, адсорбированные анионы и катионы поступают в воду, сбрасываемую в дренаж.

Органические вещества разрушаются в ме­жэлектродном пространстве по трём механиз­мам:

1. Анодное окисление (разрушение в анодном пространстве)

2. Разрушение атомарным кислородом, обра­зующимся в анодном пространстве. Он час­тично вступает в окислительную реакцию с органическими веществами, ассоциирует в молекулы и растворяется в воде, а избыток удаляется в газообразном виде.

3. Окисление активным хлором, если в сточной воде содержатся хлорид-ионы. Водный рас­твор, содержащий хлор и продукты его гид­ролиза (*CL2, HOCL, CL2O, CLO-, CLO3 -*) являет­ся сильным окислителем [20].

Описанные реакции интенсифицируются с увеличением напряжения и силы тока.

Отработку технологии доочистки сточных вод от примесей методом электросорбции осу­ществлена на реальных сточных водах ОАО «Ярославская перевалочная нефтебаза». Сточные воды, усреднённый состав которых представлен в Таблице 5.

Первоначально сточные воды проходят пред­варительную очистку от нефтепродуктов и взвешенных загрязнений при пропускании их через систему, содержащую две нефтеловушки и отстойник. В противном случае загрязнения за­бивают поры, агломерируют между собой, обра­зуя в порах и на поверхности гранул угля «вто­ричную перегородку», которая участвует в про­цессе улавливания механических примесей, уве­личивает толщину слоя и препятствует прохож­дению жидкости.

Более высокая концентрация нефтепродуктов, по сравнению с приведённой выше, приводит к снижению эффективности и срока работы адсорбента вследствие блокирования «активных центров» и забивки пор.

**Таблица 5. Состав сточных вод до и после очистки.**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Состав сточ­ной воды | ПДС | Концентрация, МГ/ДМ3 | |
| Исходная сточная вода | Очищенная сточная вода |
| РН  Сульфаты  Хлориды  Железо общ  Фенолы  Нефтепродукты  СПАВ  Кальций  Натрий | 6.5-8.5  29.4  16.8  0.19  0.004  0.264  0,1  41.4  12 | 7.46 – 7  60.3-41.3  452.4-340.1  6.4-3.2  0.23 - 0.0625  6.1-4,0  0,82-0,5  274,05-83,7  370-220 | 6.5  следы  10.2  0.24  0.005  0,064  0,02  19,64  5,5 |

Отработанные в процес­се сорбции ионообменные фильтры регенериру­ют электрохимическим способом. Расход элек­троэнергии на процессы адсорбции и регенера­ции определяет экономичность процесса в це­лом.

В качестве электродов используют нержавеющую сталь марки 17Х18Н9Т. Адсорбентом служит активи­рованный уголь марки БАУ. Ад­сорбент располагается в межэлектродном про­странстве, которое разделяется диэлектриче­ской мембраной.

Напряжение, подаваемое на электроды, согласно исследованиям [23] варь­ируется от 2 до 30 В, соответственно с ростом напряжения увеличивается сила тока с 43 мА до 0.2 А и температура в межэлектродном про­странстве от 15°С до 60°С.

В Таблице 1 приведён состав очищенной сточной воды после второй ступени очистки при напряжении 25 В и силе тока 0.2 А.

Как видно из Таблицы 1, электросорбционная тех­нология обеспечивает обезвреживание сточных вод сложного состава до ПДС. Кроме того, со­кращается водопотребление из внешних источ­ников за счёт возврата очищенной воды в техно­логический цикл.

К достоинствам данного метода очистки можно отнести:

1. Отсутствие реагентов, а следовательно, уменьшение количества отходов. В ходе очистки дополнительной минерализации не происходит.

2. Комплексная очистка по всем видам представленных загрязнений.

3. Невысокие энергетические затраты.

**Адсорбционная очистка**

Адсорбция является универсальным мето­дом, позволяющим практически полностью извлекать примеси из жидкой фазы. Адсорбционный метод основан на преиму­щественной адсорбции молекул загрязнений под действием силового поля в порах адсор­бента.

Адсорбционная очистка эффективна во всем диапазоне концентраций растворенной приме­си, однако ее преимущества проявляются наи­более полно по сравнению с другими методами очистки при низких концентрациях загрязне­ний.

Наиболее распространенными адсорбентами для очистки воды являются активированные угли. Максимальная очистка достигается при увеличении времени контакта воды и адсорбента до 30…50 мин. Обычная скорость течения воды через адсорбер составляет 10 м3 /ч.

Очистка воды от молекулярно растворенных органических веществ может производиться на отечественных активированных углях марок ОУ, КАД-иодный, БАУ, ДАК, СКТ, АР, АГ и других. Принципы подбора активированных углей для адсорбционной очистки до сих пор не выработаны. Считается, что для удаления из сточной воды низкомолекулярных веществ активированные угли должны обладать разви­той микро-макропористой структурой, Для адсорбции из воды крупных молекул рекомен­дуется использовать активированные угли с развитой мезо-макропористостью [42].

При проведении процесса очистки воды ориентируются на оптимальную регенерацию. Поэтому в отечественной практике очистки применяют активированный уголь КАД-иодный [43,44].

Удельная поверхность активированных уг­лей равняется 500…1000 м 2 /г, Сорбционная емкость – 150…500 мг общего органического углерода на 1 г активированного угля, степень удаления органических веществ – 90…100%.

Способность активных углей сорбировать значительное количество кислорода из воды и их каталитические свойства позволяют добить­ся значительного увеличения эффективности очистки (в несколько раз) за счет химического окисления токсичных низкомолекулярных соединений. Одним из вариантов применения озонирования является насыщение воды озо­ном перед сорбционной обработкой. Доза озона составляет 2…3 мг/л при к.п.д. процесса 97…100%.

В качестве другого варианта использования активных углей можно назвать метод окисле­ния сорбированных веществ микроорганизма­ми, так называемую биосорбцию [45]. В этом процессе высокие скорости очистки достигают­ся за счет концентрирования компонентов био­химической реакции (субстрата, кислорода, ферментов и микроорганизмов) на поверхности пор сорбента. В сорбционном процессе с пред­варительным озонированием воды единицей объема активного угля сорбируется и окисляет­ся на 30…50% больше органических соедине­ний, чем при обычной биосорбции.

Биосорбцию реализуют в традиционных со­оружениях (аэротенках, биофильтрах, фильт­рах) или в специальных установках. Количест­во загрязнений, изъятых с помощью активного угля в процессе биосорбции, обычно в 2…10 раз превышает максимальную сорбционную ем­кость активного угля в статических условиях, вне биологического процесса.

**БИОСОРБЦИОННЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ**

Биосорбционный метод реализуется с при­менением различного рода дисперсных мате­риалов, в присутствии которых ведется биоло­гическая трансформация компонентов сточных вод. По отношению к компонентам сточных вод эти материалы могут быть активными (активированные угли и т.п.) или инертными (песок, стеклянные шарики, керамзит и т.д.). Инертные материалы, сорбируя микроорганиз­мы на поверхности макропор, тем не менее, не обладают значительной сорбционной способ­ностью по отношению к загрязнениям сточной воды. Поэтому понятие биосорбции наиболее полно характеризует совместный процесс биологической и адсорбционной обработки сточных вод [25].

Известно, что вещества, являющиеся хоро­шо биологически окисляемыми, обычно плохо адсорбируются, и наоборот, хорошо сорбирующиеся вещества часто оказываются устой­чивыми к биоокислению. Благодаря удачному дополнению преимуществ и устранению ос­новных недостатков адсорбции и биологиче­ского окисления совместный процесс биосорб­ции прекрасно зарекомендовал себя для очист­ки сточных вод различного состава.

Активный уголь регенерируют в основном термическими методами: паром в полочных печах и в печах со взвешенным слоем, либо мокрым окислением.

Отказаться от регенерации сорбентов и тем самым избежать затрат, связанных со стадией регенерации, позволяет замена дорогих уголь­ных адсорбентов различными отходами произ­водства. В качестве таких дешевых сорбентов в системах биологической очистки были пред­ложены природные глинистые материалы, зола из газогенераторов Винклера и другие материа­лы, обладающие адсорбционными свойствами.

Замена активного угля дешевым отходом производства - золой тепло электростанций -позволила избежать необходимости регенера­ции адсорбента, а однократная его дозировка предотвратила увеличение зольности активного ила и дополнительную нагрузку на систему насосов. Дополнительные дозы ила в количест­ве 10…50% использовали лишь в случае значи­тельных залповых возмущений в поступающем потоке, а также при пуске очистных сооруже­ний после длительных простоев по технологи­ческим причинам.

Перспективы практического использования биосорбционных технологий связаны с приме­нением новых эффективных и дешевых сорбционных материалов, развитием исследова­тельских работ по изучению феномена альтер­нативных способов регенерации традиционных адсорбентов - активных углей.

Заменой активным углям могут служить буроугольный полукокс, бурый уголь , кокс , торф . Однако следу­ет иметь в виду, что емкость этих адсорбентов существенно меньше, чем у активированных углей, и они могут быть использованы только для очистки сточных вод.

В последнее время появились новые высо­коэффективные адсорбенты - углеводородные волокнистые материалы (УВМ). УВМ обладают большим объемом микропор (> 1.5 см 2 /г). Для сравнения у активированного угля АГ-3 объем микропор равен 0.2 см *1т.* Структура перового пространства УВМ представляет собой сово­купность элементарных волокон толщиной от 1 до 5 мкм, в которых на стадии активации вы­травливаются поры размером в пределах 0.5…50 нм. Благодаря такой структуре процесс уста­новления адсорбционного равновесия в УВМ протекает на порядок быстрее, чем в обычных активированных углях.

Прочностные свойства перечисленных выше УВМ невысоки, при эксплуатации УВМ марки АНМ наблюдается суффозия, то есть вынос частиц материала. Карбонетканол - более прочный материал, но пока не налажено его серийное производство.

УВМ еще дороги, но простая электрическая регенерация (причем нагревательным элемен­том может служить сам материал) делает эти адсорбенты более перспективными, чем акти­вированные угли.

Реализация биосорбционного способа очистки промышленных стоков химической промышленности приведены в таблице 6.[46]

Таблица 6.

Эффективность биосорбционного способа очистки промышленных стоков.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Варианты биосорбционной технологии | Источник образования сточных вод | Состав сточной воды, мг/л | Степень очистки, % |
| ПАУ, 0,5 кг/м 3 , однократная дозировка | Нефтепереработка, органический синтез | ХПК – 440…1400  СПАВ – 5…5,5  Фенол- 2,3…6,7  Взвешенные вещества-19…39 | 66…92  88…99,9  99,9  67…96,7 |
| Зола теплоэлетростанций, 0,5 кг/м 3 , однократная дозировка | Нефтепереработка, органический синтез | ХПК – 440…1400  СПАВ – 5…5,5  Фенол- 2,3…6,7  Взвешенные вещества-19…39 | 50,5…87,3  80,5…97,5  99,7  29,3…92,6 |
| Зола теплоэлетростанций, 0,4 кг/м 3 , однократная дозировка | Нефтехимия, производство синтетических каучуков | ХПК – 180…500  Сульфиды-13…60  СПАВ- 0,4…1,5  Взвешенные вещества- 10…20 | 60…96  99,9  16…40  99,7…99,9 |

Сопоставительный анализ регенеративных методов позволяет заключить следующее. Для очистки больших объемов воды эффективнее исполь­зуется адсорбци­онный метод.

Введение мочевины в среду в качестве добавки приводит к снижению концентраций фенола в стоках примерно в 10 раз. Мочевина оказывает селективное ускоряю­щее воздействие на биоочистку, то есть уве­личивается скорость биоразложения только фенола, в то время как на другие компоненты сточной воды заметное влияние не замечено.

**Очистка путем перевода фенола в легко выделяемые**

**соединения.**

Выделение из сточных вод фенолов связано со значительными материальными затратами. Поэтому часто целесообразнее переводить фенолы в другие соединения (малорастворимые, более летучие и т.д.), выделение которых из сточных вод не представляет трудностей.

При значительном содержании в сточной воде фенола, возможно, выделить в виде фенолформальдегидных смол. Процесс конденсации фенолов или их производных с формальдегидом проводят при избыточном количестве формальдегида в присутствии щелочей или кислот [14]. В результате конденсации образуются резольные смолы. В условиях значительного избытка формальдегида в щелочной среде [29] и при низких температурах (20…60 0С) образуются фенолоспирты, не вступающие в дальнейшую реакцию конденсации. Более высокие температуры (более 70 0С) способствуют взаимодействию фенолоспиртов друг с другом.

С целью сокращения времени, необходимого для конденсации фенола с формальдегидом, предложено проводить конденсацию при высокой температуре (150 …160 0С) и повышенном давлении (0,5 … 0,6 МПа) [21].

Резольная смола – смесь сравнительно низкомолекулярных линейных и разветвленных продуктов. Молекулярная масса их изменяется от 400 до 800 … 1000. Образующаяся резольная смола растворима в воде. Выделенная из воды смола может быть использована в качестве склеивающего материала в производстве фанеры, древесностружечных плит и других изделий [21].

Образование фенилового эфира полиэтилен гликоля при конденсации фенола с окисью этилена. (реакция образования ОП-7, ОП-10)

Данные методы используются эффективнее при удалении фенолов с относительно большой концентрацией фенола, при стабильном содержании нефтепродуктов в сточных водах (их количество должно быть постоянным). Из за невозможности стабилизировать количество фенолов в сточных водах направляемых на очистку, расход вводимых реагентов не будет соответствовать расчетному значению, что приведет к увеличению содержания реагентов в отводимых с установки сточных вод и их перерасход в виде потерь (нарушение норм ПДК). Считаю данные методы не применимы для использования на установке ЭЛОУ-АВТ-4.

**Вывод**

Сравнение данных методов очистки фенолов показывает, что очистка пероксидом водорода является наиболее эффективной для установки ЭЛОУ-АВТ-4. Преимуществом применения пероксида водорода является его относительно высокая стабильность в отличие от других окислителей, сравнительная простота аппаратурного оформления процесса. Особо следует отметить, что остаточная концентрация пероксида водорода способствует процессу последующей аэробной, биологической очистки, а в природных водах пероксид водорода, в отличие от хлора, играет положительную роль. Основным из них является возможность обработки сточных вод в широком диапазоне значений концентраций, температур и рН. Не менее важна высокая селективность окисления различных примесей сточных вод при подборе условий проведения процесса. Данное обстоятельство обычно позволяет минимизировать затраты на реагенты.

Электрохимическая очистка сточных вод от фенолов экономически более выгодна, чем другие методы обезвреживания [3,4,14]. Затраты на электрохимическую очистку сточных вод от фенолов в 2 раза меньше стоимости озонирования и в 5 раз дешевле адсорбционного метода обладает целым рядом технологических преимуществ.

Электрохимическое окисление фенола при малых концентрациях в воде протекает медленно и требует значительного расхода электроэнергии, однако содержание солей в сточных водах выводимых с установки ЭЛОУ-АВТ-4 в больших количествах позволит снизить затраты электроэнергии

Для удаления фенолов из сточных вод установки ЭЛОУ-АВТ-4 необходимо дополнительно интенсифицировать процесс окисления кислородом воздуха в К-620 (усовершенствовать насадку, или увеличить ее количество, дополнительно установив углеродисто-волокнистый материал, используемый в реакторе К-620). Так же необходимо предусмотреть один из следующих вариантов очистки сточных вод от фенолов: применение пероксида водорода (или рассмотреть возможность использования отходов производства пероксида водорода цех №32.), использование электрохимической очистки или комплексное использование данных методов, причем введение пероксида водорода после электрохимической очистки.

**Библиографический список**

1. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. М., ВШ., 1969
2. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. 2-е изд., -Л.: Химия, 1975.
3. Томилов А.П., Осадченко И.М., Фукс Н.Ш. Химическая Промышленность., 1972, №4, с. 267…271
4. Вишняков В.Г., Лохматова Т.Ф. Электрохимический метод очистки сточных вод. Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. М., изд. НИИТЭХИМ, 1974, вып. 12 (62), с. 71…88

5. Звегинцева Г.В. Обзорная информация по химической промышленности СССР. М., изд. НИИТЭХИМ, 1970, вып. 13, с. 1…41

1. Эппель С.А., Бабиков А.Ф., Кочеткова Р.П. Гидроди­намика и явления переноса в двухфазных дисперсных системах. Иркутск: Иркутский политехнический ин­ститут, 1989. С.54.
2. Зубарев С.В., Кузнецова Е.В., Берзун Ю.С., Рубинская Э.В. Применение окислительных методов для очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. М.: ЦНИИТЭНефте-хим,1987.

8. Эппель С.А., Бабиков А.Ф., Быргазова Л.М.,Кочеткова Р.П. //Гидродинамика и явления пе­реноса в двухфазных дисперсных системах. Иркутск:Иркутский политехнический институт, 1989. С. 83.

9. Шаболдо П.И., Самарин А.Ф., Зинчук Л.Н., Проску­ряков В.А. //ЖПХ. 1984. № 6. С. 1287.

10. Галуткина К.А., Немченко А.Г., Рубинская Э.В. и др. Использование метода химического окисления в про­цессе очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. /Тематический об­зор. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1979.

11. Лурье Ю.Ю., Краснов Б.П. ЖПХ, 1964. т.37, с. 864 …867

12. В.М.Бельков, Чои Санг Уон.Методы глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов. Химическая промышленность, 1998. № 5, с. 14…22.

13. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Озон и его реакция с органическими соединениями. М.: Химия, 1974.

14. Сахарнов А.В. Очистка сточных вод и газовых выбросов в лакокрасочной промышленности. М., «Химия2, 1971. 144с.

15. Петряев Е.Н., Власов В.И., Сосоновская А.А. Новые методы очистки сточных вод./Обзорн. Информ. Мин-сюо: Белорус.НИИ НТИ. 1985. С.

16. Хайдин П.И., Роев Г.А., Яковлев Е.И. Современные методы очистки нефтесодержащих сточных вод. М.: Химия,1990.

17. Роев Г.А., Юфин В.А. Очистка сточных вод и вто­ричное использование нефтепродуктов. М.: Недра, 1987.

18. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды.// Киев. «Наукова думка», 1983.-525с.

19. Разработка и внедрение способа дефеноляции омагниченных сточных вод. Отчет о НИР. Кохтла-Ярве, 1975, 28 с.

20. Яковлев С. В., Краснобородько И. Г., Рогов В. М. Тех­нология электрохимической очистки воды. // Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1987. - 312 с.

1. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977.

22. Абрамов Е. Г. Электросорбционная очистка и конди­ционирование питьевой воды // Материалы Междуна­родного конгресса «Вода: экология и технология.» Мо­сква 6-9 сентября, 1994, т. 2. с. 341-351.

23. Н.В. Криворотова, В.М. Макаров, Е.В. Саксин Электросорбционная технология очистки сточных вод сложного состава. Химическая промышленность. 2000, №3, с. 52 … 56

24. Яковлев С.В., Швецов В.Н., Морозова К.М. //ТОХТ. 1993. Т. 27. №1. С. 64.

25. В.В.Нагаев, А.С.Сироткин, М.В.Шулаев. Реализация биосорбционного способа очистки промышленных сточных вод. Химическая промышленность. 1998 № 10, с. 29…30

26. Кувшинников И.М., Чарикова Т.А., Жильцова В.М.. Дьяконова Н.Н.//Хим. пром. 1994.№ 6. С. 4)0.

27. Химия промышленных сточных вод. Пер. с англ./Под ред. А.Рубина. М.: Химия, 1983.

28. И.М. Кувшиников, Е.В. Черепанова, А.И. Яковлев, Е.Н. Егорова. Химическая промышленность, 1998. №3, с. 23…29.

29. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластичные массы на их основе. Изд. 2-е. М. – Л., «Химия», 1966. 768 с.

30. Гринберг А.М. Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов. М., «Металлургия», 1968. 212с.

31. Кохут О.И. Очистка промышленных сточных вод . М., Госстройиздат, 1962, с. 396 …406.

32. Милованов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. М., «Металлургия», 1971. 384с.

33. Лурье Ю.Ю., Белевцев А.Н., Овчиникова И.В. Водоснабжение и санитарная техника, 1973, №4, с. 7 …11.

34. Кирсо У.Е., Губергриц М.Я., Куйв К.А. ЖПХ, 1968, т.41, №6, с. 1257…1261.

35. Ковалева Н.Г., Ковалев В.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятии химической промышленно­сти-//М.: Химия,1987,160 с.

36. Роев Г.А., Юдин В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. М.:Недра, 1983.

37. Карелин Я.А., Попова И.А., Евсеева Л.А., Евсеева О.Я. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Стройиздат, 1982.

38. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов ЮВ. Очистка производственных сточных вод. М.:Стройиздат. 1985.

39. Фишман Г.И., Певзнер И.Д., Райкина С.Л. и др. пластичные массы, 1975, №5, с. 40 …42.

40. Долин П.И., Шубин В.Н., Брусенцова С.А. Радиационная очистка воды. М., «Наука», 1973. 152с.

41. В.Н. Шарифуллин Н.Н. Зитдинов Интенсификация биохимической очистки фенолсодержащих сточных вод. Химическая промышленность. 2000, №4, с. 41 … 42.

42. Кельцев Н.П. Основы адсорбционной техники. М.: Х, 1984

43. Гринберг А.М. Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов. М.: Металлургия. 1968.

44. шевченко М.А. Физическо-Химические основы процессов обесцвечивания и дезодорации воды. Киев: Наукова думка, 1973.

45.Овейчик М.Г. Евсеева О.Я. Евсеева Л.А. Проблемы больших городов. Обзорная информация. М.: ГОСИНТИ, 1990. Вып. 11.

46. А.В. Селюков, Ю.И. Скурлатов, Ю.П. Козлов. Применение пероксида водорода в технологии очистки сточных вод. Водоснабжение и санитарная техника. 1999, №12. с. 25 … 27

47. Очаков В.В. Адамова К.С. Электрохимическая очистка минерализованных фенол содержащих геотермальных вод. Водоснабжение и санитарная техника. 1998. №7, с.24