

Смирнова В.С., Худорожкова С.А., Ручкина О.И. Очистка высококонцентрированных сточных вод промышленных предприятий от фенолов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. – 2017. – Т. 8, № 2. – С. 52–63. DOI: 10.15593/2224-9826/2017.2.05

Smirnova V.S., Khudorozhkova S.A., Ruchkina O.I. Dephenolization of highly concentrated wastewater from industrial enterprises. *Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Construction and Architecture*. 2017. Vol. 8, no. 2. Pp. 52-63. DOI: 10.15593/2224-9826/2017.2.05



**ВЕСТНИК ПНИПУ.
СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА**
Т. 8, № 2, 2017
**PNRPU BULLETIN.
CONSTRUCTION AND ARCHITECTURE**
<http://vestnik.pstu.ru/arhit/about/inf/>



DOI: 10.15593/2224-9826/2017.2.05

УДК 628.316.12

ОЧИСТКА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ФЕНОЛОВ

В.С. Смирнова, С.А. Худорожкова, О.И. Ручкина

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 14 января 2017
Принята: 15 апреля 2017
Опубликована: 30 июня 2017

Ключевые слова:

фенолы, сточные воды, методы очистки, промышленные предприятия, система водоотведения

АННОТАЦИЯ

Статья посвящена анализу методов очистки высококонцентрированных сточных вод промышленных предприятий от фенолов, позволяющих сбросить стоки в централизованную систему водоотведения. Были рассмотрены следующие методы очистки сточных вод: физико-химические (адсорбция, эвапорация, экстракция), термоокислительные (жидкофазное окисление и парофазное каталитическое окисление), термический (выпаривание), биохимический, а также комплексный. Рассмотрены условия ведения процессов очистки сточных вод от фенолов (различная температура, pH среды, давление), используемые реагенты и возможность очистки от других веществ, содержащихся в сточных водах. Для некоторых методов представлены схемы очистки высококонцентрированных сточных вод от фенолов. Анализ выполнен в виде сравнительной таблицы, в которой указаны начальные и конечные концентрации фенола, необходимое для проведения процесса оборудование, а также достоинства и недостатки каждого метода. В результате анализа были сделаны выводы об эффективности данных методов в зависимости от исходных концентраций фенола в сточных водах. Было установлено, что многие методы могут очищать стоки с высокими концентрациями фенола, но, с другой стороны, не все методы способны очистить до норм сброса в централизованные системы водоотведения. После некоторых методов необходима доочистка сточных вод. В этом случае возможно использование биохимического метода. Окончательный выбор метода будет зависеть как от технико-экономических показателей, так и от требований к остаточным концентрациям фенола в сточных водах.

© ПНИПУ

Смирнова Валерия Сергеевна – студентка, e-mail: lera-smirnova-1994@mail.ru.
Худорожкова Светлана Андреевна – студентка, e-mail: sveta-hudorojkova@yandex.ru.
Ручкина Ольга Ивановна – доктор технических наук, профессор, e-mail: xgogax@mail.ru.

Valeriia S. Smirnova – Student, e-mail: lera-smirnova-1994@mail.ru.
Svetlana A. Khudorozhkova – Student, e-mail: sveta-hudorojkova@yandex.ru.
Olg'a I. Ruchkina – Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: xgogax@mail.ru.

DEPHENOLIZATION OF HIGHLY CONCENTRATED WASTEWATER FROM INDUSTRIAL ENTERPRISES

V.S. Smirnova, S.A. Khudorozhkova, O.I. Ruchkinova

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 14 January 2017
Accepted: 15 April 2017
Published: 30 June 2017

Keywords:

phenols, wastewater, treatment
methods, industrial enterprises,
wastewater system

ABSTRACT

The article is concerned with analyzing the dephenolization methods used to purify highly concentrated waste water from industrial enterprises which make it possible to discharge the effluents into a centralized water disposal system. We considered the methods of physical and chemical (adsorption, evaporation, extraction), thermooxidational (liquid-phase oxidation and vapor-phase catalytic oxidation), thermal (evaporation), biochemical and complex methods of wastewater treatment. The conditions of wastewater dephenolization have been studied (different temperature, pH of the medium, pressure), the reagents which are used and the possibility of purification from other substances contained in sewerage. The treatment systems of highly concentrated sewerage from phenols are presented for some methods. The analysis is presented in the form of a comparative table that shows the initial and final concentrations of phenol, the required process equipment, as well as the advantages and disadvantages of each method. As a result of the analysis, we specified the conclusions about the effectiveness of these methods depending on the initial concentrations of phenol in wastewater. It was found that many methods can purify effluents with high phenol concentrations but not all of them can make this wastewater suitable for the centralized water disposal systems. After some methods, a post-treatment of sewerage is necessary. In this case, it is possible to use the biochemical method. On the one hand, the final choice of the method will depend on the technical and economic factors and, on the other hand, on the requirements to the residual concentrations of phenol in wastewater.

© PNRPU

В настоящее время многие промышленные предприятия (коксохимические, нефтехимические или производства синтетических смол), тесно работающие с фенолом, сталкиваются с проблемой очистки высококонцентрированных сточных вод. Стоки с концентрацией фенола, достигающие до 5–10 г/л, зачастую очень сложно очистить до ПДК сброса в рыбохозяйственный водоем (0,001 мг/л) [1], в то время как фенолсодержащие сточные воды с концентрацией не более 5 мг/л могут быть сброшены в централизованные системы водоотведения для дальнейшей очистки совместно с городскими сточными водами (Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 № 644 «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации», с изм. и доп., вступ. в силу с 04.01.2017). Обязанность очистки стоков абонентов до норм сброса в централизованную систему водоотведения закреплено в ч. 6 ст. 27 Федерального закона «О водоснабжении и водоотведении» до 01.01.2019 г., поэтому поиск эффективных способов очистки высококонцентрированных промышленных сточных вод от фенолов является актуальной задачей.

Экстракционные методы обесфеноливания сточных вод пригодны для извлечения фенолов из довольно концентрированных вод, содержащих более 2 г/л фенолов. Суть методов состоит в том, что фенолсодержащую воду обрабатывают экстрагентом. Обычно экстрагентом служит растворитель, не смешивающийся с водой, но в котором предпочтительно растворяется фенол. Применяются различные экстрагенты, включая бензол, толуол, ксилол, кумол и другие ароматические или алифатические жидкости¹, в результате чего после обработки жидко-

¹ Экстракция фенола из сточных вод: пат. 2318732 Рос. Федерация: МПК⁵¹ C02F 1/26 C07C 39/04 / Пандитрао Сунил С., Келкар Амит, Рам Санджив, Гами Аджай, Хилдрет Джеймс М.; заявитель и патентообладатель АББ Ламбус Глобал, Инк. № 2005133216/15; заявл. 14.11.2003; опублик. 10.03.2008. Бюл. № 7. 3 с.

сти распадаются на два слоя, легко разделяющихся декантацией. Один слой состоит из обесфеноленной воды, второй представляет собой растворитель с поглощенными из воды фенолами, откуда они извлекаются либо отгонкой растворителя, либо переводом фенолов в феноляты путем обработки раствора едкой щелочью. В обоих случаях освобожденный от фенолов растворитель снова идет на промывку – экстракцию воды от фенолов.

Метод непрерывной противоточной экстракции наиболее часто используется для очистки сточных вод. В этом случае сточная вода и экстрагент движутся навстречу друг другу. При этом сточная вода контактирует с выходящим насыщенным экстрактивными веществами экстрагентом, а на выходе из аппарата вода экстрагируется свежим экстрагентом, который еще полнее извлекает оставшиеся экстрактивные вещества (рис. 1).

Процесс экстрагирования сточных вод состоит из трех стадий: приведения смеси, подлежащей экстрагированию, в тесный контакт с растворителем; разделения образовавшихся фаз; удаления и регенерации растворителя [2].

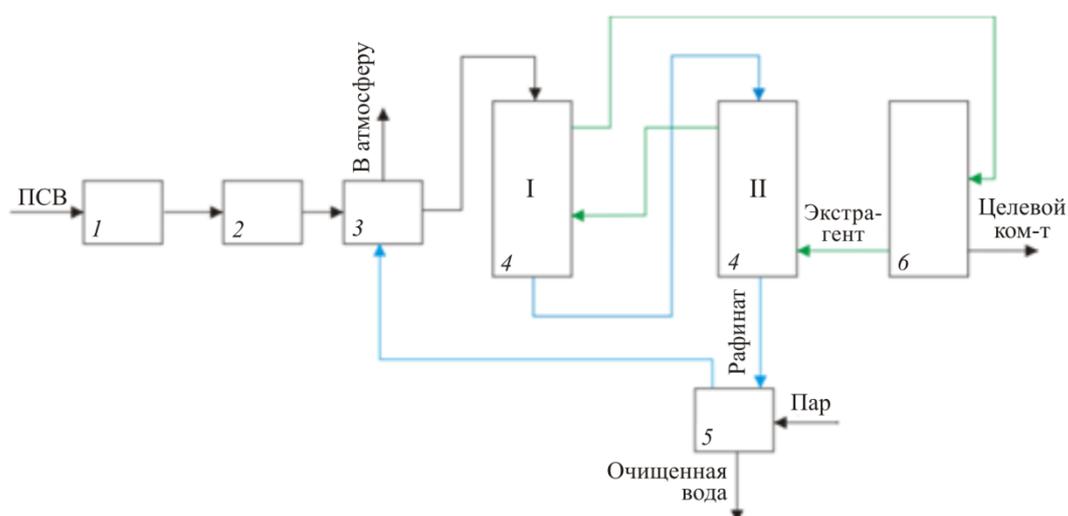


Рис. 1. Схема установки для извлечения фенолов из сточных вод методом экстракции: 1 – отстойник; 2 – зернистый фильтр; 3 – колонна для поглощения паров экстрагента (здесь C_6H_6); 4 – колонна экстрагирования (вода проходит сначала I, потом II; экстрагент – наоборот); 5 – насадочная колонна (регенерация экстрагента: разогрев рафината и отгонка паров бензола); 6 – регенерационная колонна

Fig. 1. Plant of the dephenolization of wastewater using the extraction method, where 1 is the sedimentation tank; 2 is the granular filter; 3 is the column for absorption of extractant vapors (here C_6H_6); 4 is the extraction column (firstly water passes I, then II; the extractant visa versa); 5 is the packed column (the regeneration of the extractant, i.e. raffinate reheating and benzene vapor distillation); 6 is the regeneration column

На *выпарных установках* очищают ежегодно свыше 10 млн m^3 фенолсодержащих сточных вод. Эффективность извлечения фенолов при этом составляет 90–93 %, а остаточные концентрации – 200–300 мг/л.

Очистку загрязненного фенолами пара производят в скрубберах при орошении их раствором щелочи. Образующийся при этом фенолят поступает на переработку. Установки характерны для коксохимических заводов.

Выпарные аппараты состоят из греющей камеры, представляющей собой трубчатый теплообменник, сепаратора и циркуляционной трубы. Выпариваемый раствор движется вверх по трубкам греющей камеры, где нагревается паром, движущимся в межтрубном пространстве. В трубках происходят кипение раствора и испарение из него воды. Пар от-

деляется от брызг и капель влаги в сепараторе и отводится через патрубок в верхней его части, а сконцентрированный раствор из сепаратора по циркуляционной трубе опускается в нижнюю часть аппарата (рис. 2).

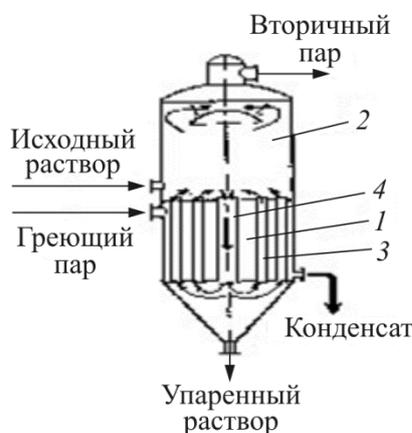


Рис. 2. Устройство выпарного аппарата: 1 – греющая камера; 2 – сепаратор; 3 – трубки греющей камеры; 4 – циркуляционная труба
Fig. 2. The evaporator where 1 is the heating chamber; 2 is the separator; 3 are the tubes of the heating chamber; 4 is the circulation pipe

Как экстракция, так и выпаривание не обеспечивают остаточных концентраций фенолов, близких к ПДК, после них необходима существенная доочистка [3].

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.

В качестве сорбентов применяют активированный уголь и некоторые промышленные стоки, золу, шлаки, генераторную пыль и пр.

Активированный уголь способен задерживать фенолы в количестве 20–30 г на 1 кг собственной массы. С его помощью можно получать воду, практически не содержащую фенолы. Однако срок службы активированного угля непродолжителен, а его регенерация и извлечение задержанных фенолов представляют известную сложность. Требуется промывка загрузки бензолом или другим растворителем фенолов с последующим извлечением фенола из растворителя известью или отгонкой. Можно регенерировать загрузку пропариванием с извлечением фенола из пара щелочью. Все это делает метод сорбции фенолов на активированном угле дорогостоящим, поэтому на практике его применяют редко.

Сорбция фенолов на золе и шлаке возможна в целях доочистки, когда не ставят задачу извлечения фенолов и их повторного использования [3, 4].

Комплексная очистка проходит в две стадии. Локальная очистка на I стадии – технологическая – предусматривает щелочную конденсацию фенола, содержащегося в сточной воде, при одновременной ректификационной отгонке спиртов. Усредненные и нейтрализованные сточные воды, подогретые до температуры 60–65 °С, поступают в ректификационную колонну, где после подщелачивания едким натром до pH = 9–11 нагреваются до температуры 96–98 °С. Из колонны отбирают метанольно-бутанольную и водно-бутанольную фракции. Первая фракция подвергается вторичной ректификации для дополнительного получения товарных продуктов, вторая разделяется на бутанольный слой, который возвращается в производство, и водный слой, присоединяемый к обрабатываемым сточным водам. Оставшаяся в кубе ректификационной колонны жидкость подается на II стадию очистки – регенерацию, которая

осуществляется методом контактного испарения с применением погружной горелки (рис. 3). Жидкость из сборника 2 подается насосом 5 через теплообменник 3 в верхнюю часть скруббера 4. В нижнюю часть скруббера воздуходувкой 6 нагнетается воздух, насыщающийся влагой и летучими примесями при контакте с подогретой сточной жидкостью. Паровоздушная смесь из скруббера 4 поступает в погружную горелку выпарного аппарата 11. В горелку подается также горючий газ, и смесь их сгорает при температуре 800–900 °С. Топочные газы барботируются через очищенную воду, насыщаются влагой и охлаждаются до температуры 87–90 °С. Парогазовая смесь поступает в теплообменник 8, где нагревается сточная жидкость, циркулирующая в скруббере 9, и затем в теплообменник 3 для нагрева исходной сточной жидкости, циркулирующей в скруббере 4. Конденсат и газы поступают в сборник I регенерированной воды. Из сборника 1 часть воды снова загружается в выпарной аппарат 11 для восполнения убыли. Вода из скруббера 4 подается насосом 10 через теплообменники 7 и 8 в скруббер 9, где также продувается воздухом. Паровоздушная смесь из скруббера 9 проходит через теплообменник 7 и отдает тепло циркулирующей сточной жидкости; конденсат и воздух также поступают в сборник 1. Упаренная сточная жидкость из скруббера 9 выводится в виде раствора, близкого к насыщению или суспензии. После отстаивания или фильтрования раствора его жидкая фаза может быть возвращена в скруббер 9, а соль направлена на утилизацию или термическое обезвреживание.

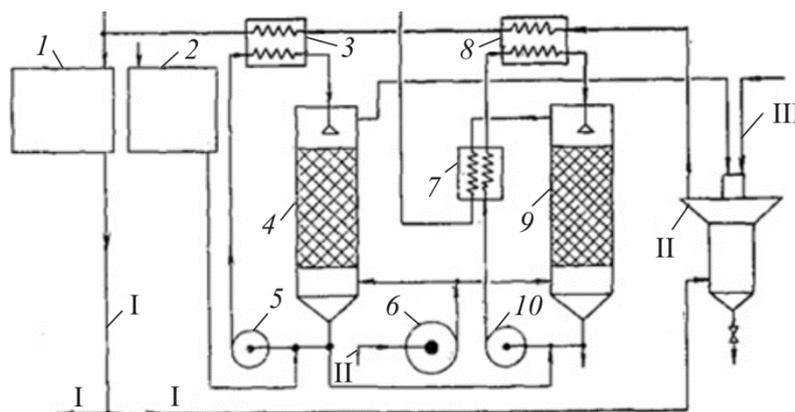


Рис. 3. Схема регенерации (очистки) сточных вод производства фенолформальдегидных смол методом контактного испарения с применением погружной горелки: 1 – сборник регенерированной воды; 2 – сборник очищенной воды; 3, 7, 8 – теплообменники; 4, 9 – скрубберы; 5, 10 – насосы; 6 – воздуходувка; I – регенерированная вода; II – воздух; III – горючий газ

Fig. 3. Scheme of the regeneration (treatment) of sewerage from phenol-formaldehyde resins by the contact evaporation method using a submersible burner, where 1 is the collector of the regenerated water; 2 is the collector of the purified water; 3, 7, 8 are heat exchangers; 4, 9 are scrubbers; 5, 10 are pumps; 6 is the blower; I is the regenerated water; II is air; III is flammable gas

Очищенные воды могут быть использованы в производстве для приготовления растворов, промывки оборудования, мытья полов, тары и в других целях или направлены на биологическую очистку обычно совместно с бытовыми водами предприятия. В зависимости от местных условий загрязненные воды могут быть направлены на биологическую очистку уже после первой стадии локальной очистки [5].

Метод жидкофазного окисления основан на окислении органических веществ, растворенных в сточной воде, кислородом воздуха при температуре 100–350 °С и давлении 2–28 МПа. Повышение давления ускоряет процесс и глубину окисления вследствие увели-

чения растворимости в воде кислорода. Жидкофазное окисление осуществляется как на катализаторах, так и без них. В качестве катализаторов используются металлы (Pt, Pd, Cu, Zn, Mn), нанесенные на оксид алюминия или активированный уголь.

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 [6].

Принципиальная схема установки жидкофазного окисления органических соединений, содержащихся в сточной воде, показана на рис. 4.

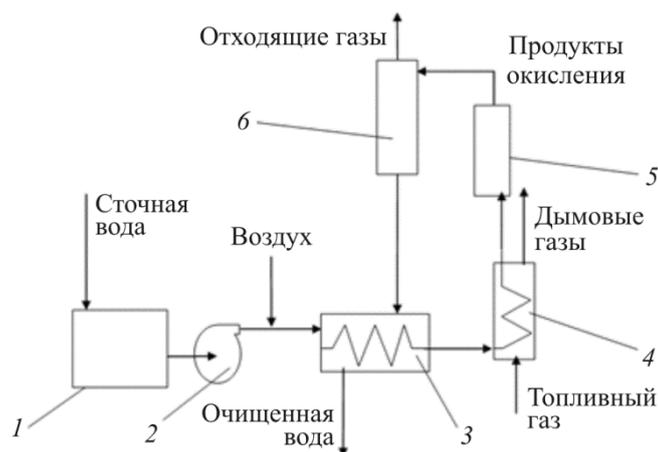


Рис. 4. Схема установки жидкофазного окисления: 1 – сборник;
2 – насос; 3 – теплообменник; 4 – печь; 5 – реактор; 6 – сепаратор

Fig. 4. Scheme of the plant of liquid-phase oxidation, where 1 is the collector;
2 is the pump; 3 is the heat exchanger; 4 is the furnace; 5 is the reactor; 6 is the separator

Загрязненная вода из сборника 1 насосом 2 подается в систему обезвреживания горючих соединений. Вода нагревается в теплообменнике 3 и в печи 4, в которой сжигается природный газ. После отделения воды в сепараторе 6 газы выбрасываются, а очищенная вода охлаждается в теплообменнике 3, нагревая загрязненный поток.

Параметры процесса определяются видом загрязнений. Так, в случае фенолов степень окисления 97–99 % достигается при температуре 250–300 °С [7].

Термическое парофазное окисление протекает при температурах 800–1000 °С и заключается в испарении сточной воды в печи при избытке воздуха. Суть данного метода состоит 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, но они менее активны по сравнению с платиновыми и палладиевыми.

Степень окисления составляет 96–99 %. При температуре 350–400 °С очистка осуществляется полностью. Снижение температуры приводит к уменьшению глубины окисления. Процесс протекает при небольшом избытке воздуха [8].

Сточную воду из сборника подают в выпарной аппарат, откуда упаренная пульпа поступает на центрифугу, где обезвоживается. Образующийся осадок направляют на сжигание в печь. Водяной пар вместе с летучими органическими веществами из выпарного аппарата поступает в теплообменник, где нагревается за счет тепла парогазовой смеси, выходящей из контактного аппарата. После теплообменника пары смешивают с горячим

воздухом и направляют в контактный аппарат, в котором происходит окисление органических веществ. Дымовые газы из печи поступают в котел-утилизатор, где образуется пар, направляемый в выпарной аппарат (рис. 5) [9].

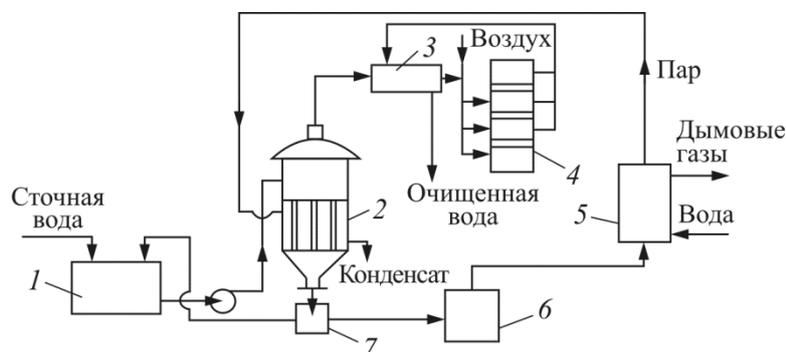


Рис. 5. Схема установки парофазного каталитического окисления:

1 – емкость; 2 – выпарной аппарат, 3 – теплообменник; 4 – контактный аппарат;
5 – котел-утилизатор; 6 – печь; 7 – центрифуга

Fig. 5. Scheme of the plant of vapor phase catalytic oxidation, where 1 is the capacity;
2 is the evaporator, 3 is the heat exchanger; 4 is the contact apparatus;
5 is the waste heat boiler; 6 is the furnace; 7 is the centrifuge

Биохимические методы основаны на способности микроорганизмов окислять фенолы. Конечными продуктами биохимического разложения примесей, содержащихся в сточных водах, являются соединения высшей степени окисления – диоксид углерода (CO_2) и вода. Эти методы обеспечивают глубокую очистку сточных вод в результате разложения фенолов.

Для биохимической очистки фенольных вод используют микроорганизмы двух видов: активный ил (или биологическую пленку) и культуры специальных бактерий, предназначенных для разрушения определенных компонентов, загрязняющих сточные воды. На установках с активным илом лучшие результаты обесфеноливания получаются после предварительного разбавления фенольных сточных вод технической водой или хозяйственно-бытовыми водами.

Весьма важным фактором, влияющим на эффективность обесфеноливания сточной воды биохимическими методами, является концентрация в ней, помимо фенолов, других химических веществ: цианидов, роданидов, сероводорода и др. Поскольку фенолы разрушаются быстрее этих соединений, для их окисления количество кислорода, подаваемого с воздухом при аэрации биологического бассейна, оказывается недостаточным. Это приводит к накоплению в единице объема жидкости указанных примесей и достижению ядовитой для микробов концентрации, в результате чего разрушение фенолов замедляется или вовсе прекращается, поэтому разбавление сточных вод свежей технической водой (1:1) снижает концентрацию примесей в единице объема жидкости и предупреждает повышение концентрации их до ядовитой для микробов. Особенно нежелательной примесью является аммиак, который окисляется значительно быстрее фенолов.

После очистки в биологических бассейнах сточные воды направляют во вторичный отстойник для освобождения от образующегося осадка (биомассы), а затем – на совместную очистку с бытовыми водами [10].

Пароциркуляционный метод (эвапорация) основан на извлечении фенолов из сточной воды с помощью острого водяного пара, циркулирующего в системе. Одновременно с фенолом при этом могут быть удалены крезолы, нафтолы, карбоновые кислоты и др.

Отогнанные с паром вещества извлекают из него с помощью щелочи (если эти вещества являются слабыми кислотами) или раствора кислоты (если они являются слабыми основаниями). Перед эвапорацией предварительно удаляют из воды NH_3 , H_2S и CO_2 , которые повышают рН воды (NH_3), способствуя таким образом диссоциации фенолов и прекращению их отгонки в таком состоянии, или понижают рН (H_2S , CO_2), отгоняясь вместе с фенолом, нейтрализуя раствор щелочи, который перестает поглощать фенол [11].

Эвапорация может проводиться как в периодических, так и непрерывно действующих дистилляционных колоннах. Такая колонна делится на две части: эвапорационную, где происходит очистка сточных вод, и поглотительную, где идет регенерация пара. При движении через колонну, заполненную насадкой, навстречу острому пару сточная жидкость нагревается до $100\text{ }^\circ\text{C}$; находящиеся в ней летучие примеси частично переходят в паровую фазу и таким образом удаляются из раствора. Далее пар проходит через какой-либо нагретый также до температуры $100\text{ }^\circ\text{C}$ поглотитель, в котором из пара удаляются захваченные им примеси (регенерация пара). Освобожденный из них водяной пар снова направляется на очистку сточных вод. Процесс проходит только в кинетических условиях.

Схема пароциркуляционной установки для обесфеноливания сточных вод приведена на рис. 6 [12].

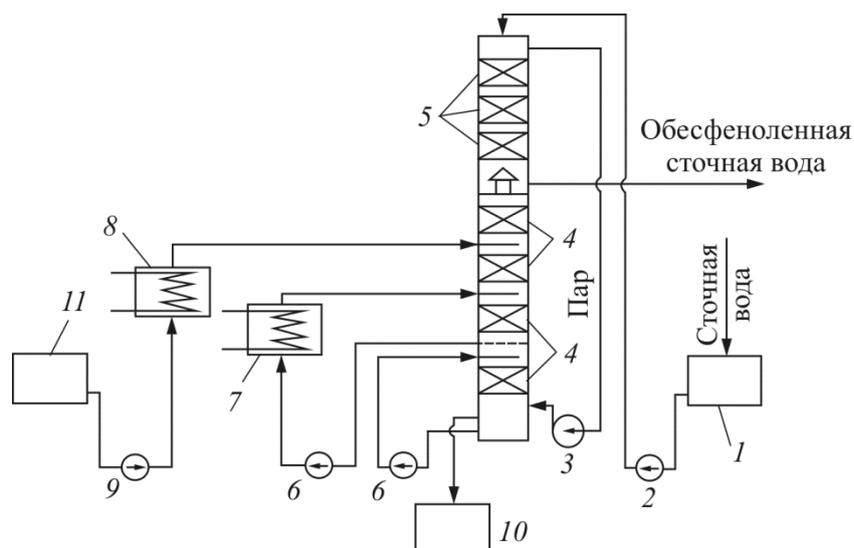


Рис. 6. Схема обесфеноливания сточных вод методом эвапорации: 1 – сборник; 2 – насос для подачи сточной воды; 3 – вентилятор для рециркуляции пара; 4 – поглотительная часть колонны; 5 – эвапорационная часть колонны; 6 – насосы для циркуляции раствора фенолята натрия; 7 – подогреватель раствора фенолята натрия; 8 – подогреватель щелочного раствора до $102\text{--}103\text{ }^\circ\text{C}$; 9 – насос для подачи щелочи; 10 – сборник фенолятов; 11 – сборник щелочи

Fig. 6. Scheme of the effluent dephenolization using the evaporation method, where 1 is the collector; 2 is the pump for sewage water; 3 is the fan for steam recirculation; 4 is the absorptive part of the column; 5 is the evaporation part of the column; 6 are the pumps for the circulation of sodium phenolate solution; 7 is the preheater of sodium phenolate solution; 8 is the preheater of alkaline solution to $102\text{--}103\text{ }^\circ\text{C}$; 9 is the pump for the supply of alkali; 10 is the a collector of phenolates; 11 is the collector of alkali

Рассмотренным методом можно снизить содержание летучих с водяным паром фенолов до $150\text{--}200\text{ мг/л}$, степень обесфеноливания составляет от 80 до 90 %.

Анализ методов очистки высококонцентрированных сточных вод от фенола приведен в таблице.

Анализ методов очистки высококонцентрированных сточных вод от фенола
Analysis of dephenolization methods for highly concentrated wastewater

№ п/п	Метод	Исходная концентрация, г/л	Выходная концентрация, г/л	Используемое оборудование	Достоинства	Недостатки
1	Экстракция	3–4 и выше	0,15–0,4	Отстойник, зернистый фильтр, колонна для поглощения паров экстрагента, колонна экстрагирования, насадочная колонна, регенерационная колонна	Высокая степень обесфеноливания воды; более высокая выработка фенолов, поскольку извлечение их из воды осуществляется до аммиачной колонны, чем иначе высокая степень извлечения крезалов; практически полное извлечение из вод масел и смол	Сложность технологической схемы, а также растриваемых экстрагентов в той или иной степени в обрабатываемой воде
2	Выпаривание	2–4	0,2–0,3	Выпарные установки (греющая камера, сепаратор, циркуляционные трубы)	Высокая степень обесфеноливания воды, не образуются накиль в процессе теплообмена	Из воды удаляются лишь те фенолы и прочие вещества, которые являются «летучими с водяным паром»; тем самым увеличивается нагрузка на последующие ступени очистки сточных вод. Энергоемкий процесс
3	Адсорбционный метод	1,5–2	0,08–0,4	Адсорберы, адсорбционные установки (отстойники, смесители, насосы, фильтры, колонны, емкости)	Возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ	Недостаточно высокая степень очистки сточных вод от фенолов в больших концентрациях, дорогой метод из-за регенерации активированного угля
4	Комплексная очистка в 2 стадии	6,2	После 1-й стадии – 3,4; после 2-й стадии – 0,003	1-я стадия (щелочная конденсация) – ректификационная колонна; 2-я стадия (метод контактного испарения) – сборник, насос, теплообменник, скруббер, выпарной аппарат	Высокая степень очистки от фенола, а также от формальдегида; возможность повторного использования очищенных вод в производстве для промывки оборудования, мытья полов и в других целях	Сложность технологической схемы

Окончание таблицы

№ п/п	Метод	Исходная концентрация, г/л	Выходная концентрация, г/л	Используемое оборудование	Достоинства	Недостатки
5	Жидкофазное окисление	Диапазон концентраций веществ, подаваемых на окисление, может быть достаточно высоким – от сотен мг/л до нескольких г/л	Степень окисления фенола – 97–99 %	Сборник, насос, теплообменник, печь, реактор, сепаратор	Отсутствие в продуктах окисления вредных органических веществ. Отсутствие необходимости испарения воды, наряду с фенолами возможно удаление из сточных вод и других веществ	Неполное окисление некоторых химических веществ, значительная стоимость оборудования установки и высокая коррозия оборудования в кислых средах. Сложное аппаратное оформление процесса, образование накипи на теплопередающих поверхностях
6	Парофазное каталитическое окисление	Нет данных	Степень окисления составляет 96–99 %	Сборник, выпарной аппарат, центрифуга, печи, теплообменник, контактный аппарат	Высокая степень обесфеноливания воды	Большие энергозатраты, связанные с переводом сточных вод в парообразное состояние
7	Биохимический метод	0,4	0,002–0,005	Биопруды, аэротенки, биофильтры	Если обработке подвергаются только фенолосодержащие сточные воды предпринятия, то можно добиться достаточно высококачественного удаления фенола	Необходимость предварительного разбавления стоков (в 5 и более раз) для достижения низких концентраций фенолов; высокая чувствительность к внезапным изменениям в составе воды; стоимость установок очень высока
8	Эвапорация	0,75–2	0,15–0,2	Сборник, насос, отпарная колонна, вентилятор для рециркуляции пара	Компактность установки, простота эксплуатации, полная автоматизация, отсутствие контакта сточной воды с реагентами, отсутствие контакта сточной воды с реагентами	Низкая эффективность обесфеноливания воды, значительный расход щелочи и водяного пара, потери фенола в процессе отгонки летучего аммиака

Сравнительный анализ методов очистки высококонцентрированных сточных вод от фенола позволяет сделать следующие выводы:

1. Все методы, за исключением биохимической очистки, адсорбции и эвапорации, обеспечивают очистку сточных вод с высокими концентрациями 2–6 г/л.

2. Биохимическая очистка обладает высокой эффективностью для сточных вод с низкими концентрациями фенола. Этот метод целесообразно использовать при необходимости как метод доочистки. Он обеспечивает допустимые концентрации при отведении в централизованные системы водоотведения.

3. Адсорбционная очистка достаточно эффективна, но ее преимущества проявляются полно при низких концентрациях фенола, к тому же из-за регенерации угля этот метод достаточно дорогой.

4. Применение эвапорации возможно в тех случаях, когда преимущества компактности установки, простоты эксплуатации, полной автоматизации, отсутствия контакта сточной воды с реагентами позволяют пренебречь сравнительно низкой эффективностью обезфеноливания воды в процессе отгонки летучего аммиака, при которой наблюдаются значительный расход щелочи, водяного пара, потери фенола.

5. Экстракция, как и выпаривание, не обеспечивает остаточных концентраций фенолов, близких к ПДК рыбохозяйственного водоема, и допустимых концентраций для сброса в централизованные системы водоотведения, после них необходима существенная доочистка.

6. Термоокислительные методы очистки применяются при небольших расходах сточных вод с высокой концентрацией загрязнений, в этом случае они обладают высокой эффективностью и способны очистить до допустимых концентраций для сброса в канализацию.

7. Комплексный метод позволяет очищать сточные воды от достаточно большой концентрации фенола после второй стадии в интервале $ПДК_{рх} < C_{ост} < ДК_{цсв}$, причем очищенные воды могут быть повторно использованы в производстве для промывки оборудования, мытья полов и в других целях, что позволит снизить затраты.

8. Окончательный выбор метода будет определяться, с одной стороны, технико-экономическим сравнением стоимости очистки всех методов, а с другой – требованиями к остаточной концентрации фенола в стоках.

Библиографический список

1. Правила приема производственных сточных вод в системы канализации населенных пунктов / НИИ КВОВ АКХ им. К.Д. Памфилова. – 5-е изд., доп. – М., 2008. – 29 с.

2. Процессы и аппараты защиты гидросферы: учеб. пособие – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. – 82 с.

3. Транснациональный экологический проект [Электронный ресурс]. – URL: <http://hydropark.ru/lf/phenol.htm> (дата обращения 03.12.2016).

4. Богданов А.Г. Очистка сточных вод предприятий по обработке древесины // Интернет-вестник Волгогр. гос. арх.-строит. ун-та. Сер.: Политематическая. – 2011. – Вып. 4 (19). – С. 27–29.

5. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – Т. 2. – С. 291–292.

6. Экология [Электронный ресурс]: справ. – URL: <http://ruecology.info/post/101107400530001> (дата обращения: 07.12.2016).

7. Штриплинг Л.О., Туренко Ф.П. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов: учеб. пособие – Омск: Изд-во Ом. гос. техн. ун-та, 2005. – 137 с.
8. Newecologist [Электронный ресурс]: информ. ресурс. – URL: <http://www.newecologist.ru/ecologs-4836-2.html> (дата обращения: 11.12.2016).
9. Ibookcase [Электронный ресурс]: информ. ресурс. – URL: <http://ibook-case.com/info/ecology/phenol> (дата обращения: 15.12.2016).
10. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства. – М.: Metallurgia, 1982. – 106 с.
11. Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях: информ.-техн. справ. по наилучшим доступным технологиям. – М.: Бюро НДТ, 2015.
12. Карманов А.П., Полина И.Н. Технология очистки сточных вод: учеб. пособие / Сыктывкар. лес. ин-т. – Сыктывкар, 2015. – 207 с.

References

1. NII KVOV AKKh im. K.D. Pamfilova. Pravila priema proizvodstvennykh stochnykh vod v sistemy kanalizatsii naselennykh punktov. 5th ed., 2008 – 29 p.
2. Protsessy i apparaty zashchity gidrosfery [Processes and equipment protection hydrosphere]. Penza, Penzenskii gosudarstvennyi universitet, 2004, 82 p.
3. Transnatsional'nyi ekologicheskii proekt [Transnational ecological project]. available at: <http://hydropark.ru/lf/phenol.htm> (accessed 3 December 2016).
4. Bogdanov A. G. Ochistka stochnykh vod predpriatii po obrabotke drevesiny [Sewage treatment enterprises for processing wood]. *Internet-vestnik VolgGASU. Seria Politematicheskaiia*. 2011, iss. 4 (19), 2 p.
5. A.S.Timonin Inzhenerno-ekologicheskii spravochnik. Tom. 2. [Engineering ecological reference book. Vol. 2]. Kaluga, N. Bochkareva, 2003, pp. 291-292.
6. Spravochnik Ekologiiia [Reference Ecology]. available at: <http://ru-ecology.info/post/101107400530001> (accessed 7 January 2016).
7. L.O. Shtripling, F.P. Turenko. Osnovy ochistki stochnykh vod i pererabotki tverdykh otkhodov [Fundamentals of wastewater treatment and solid waste processing]. Omsk, Omskii gosudarstvennyi tehnikeskii universitet, 2005, 137 p.
8. Informatsionnyi resurs Newecologist [Newecologist]. available at: <http://www.newecologist.ru/ecologs-4836-2.html> (accessed 11 December 2016).
9. Informatsionnyi resurs Ibookcase [Ibookcase]. available at: <http://ibookcase.com/info/ecology/phenol> (accessed 15 December 2016).
10. R.E. Leibovich, E.I. Iakovleva, A.B. Filatov. Tekhnologiia koksokhimicheskogo proizvodstva [Technology of coke production]. Moscow, Metallurgiiia, 1982, 106 p.
11. Informatsionno-tehnicheskii spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiiiam. Ochistka stochnykh vod pri proizvodstve produktsii (tovarov), vypolnenii rabot i okazanii uslug na krupnykh predpriatiiakh [Information and technical reference for best available technology. Wastewater treatment in the production of products (goods), performance of works and provision of services to large enterprises]. Moscow, Bureau best available technologies, 2015.
12. A.P. Karmanov, I.N. Polina. Tekhnologiia ochistki stochnykh vod [Technology of wastewater treatment]. Syktyvkar, Syktyvkar'skii lesnoi institut, 2015, 207 p.