

И. В. Неволлина, Т. М. Сабирова,
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ НА ПОКАЗАТЕЛИ БИОХИМОЧИЩЕННОЙ СТОЧНОЙ ВОДЫ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

The characteristics of primary and secondary pollutants of wastewater from coke chemical production are given. The influence of biodegradation features and the nature of impurities on the quality of treated wastewater is considered.

Несмотря на внедрение завершенной биологической очистки СВ на ряде коксохимических предприятий (КХП), достигаемый уровень снижения ХПК, взвешенных веществ, солесодержания и цветности не удовлетворяет требованиям, установленным для их использования в оборотных циклах производственного водоснабжения. Основной причиной этого является высокое исходное содержание загрязнителей в СВ, отличающихся различной природой и концентрацией.

Цель данной работы – дифференцированный подход к изучению свойств каждого из загрязнителей СВ КХП, оценка влияния особенностей их биодеструкции на показатели биохимочищенной СВ.

В СВ КХП содержится значительно большее число растворенных и эмульгированных загрязнителей, чем принято к постоянному контролю их содержания в СВ до и после очистки. При этом каждая примесь СВ имеет значение и влияние на процесс биоочистки и качество очищенной СВ. С учетом особенностей биодеструкции загрязнители СВ КХП следует подразделять на:

- первичные, представляющие собой исходные химические соединения, содержащиеся в СВ, поступающей на установку биохимочистки (БХУ);
- вторичные, образующиеся в результате жизнедеятельности гетеротрофных и автотрофных бактерий, а именно: метаболиты и продукты промежуточного и неполного окисления сложных органических загрязнителей СВ КХП.

Данные по содержанию контролируемых загрязнителей в основных технологических водах, формирующих общий сток КХП, даны в таблице 1.

Таблица 1

Контролируемый состав СВ химических цехов КХП [1]

Примеси СВ	Локальные стоки, формирующие общий сток на БХУ					ПДК для водоемов рыбхоз., мг/л	Класс опасности ¹ [3]
	после аммиачных колонн	Продувка цикла КГХ	сепараторные воды				
			бензольного отделения	цеха ректификации сырого бензола	смоло-перегонного цеха		
Содержание в мг/л							
Фенолы	300–1500	100–2000	200–400	200–300	2000–5000	0,001	4
аммиак летучий	50–250	50–100	30–50	50–100	500	0,1	3
аммиак общий	100–900	100–350	100–250	250	700	0,5	3
сероводород	20–50	100–200	80–120	10	50	0.03	4
роданид-ион	200–800	100–300	100	Отс.	50	0.1	2
цианид-ион	5–25	100–250	150–250	Следы	30	0.035	2
ХПК, мгО ₂ /л	1500–2000	2000–3000	2000	1000	2500–7000	2.0–6.0	3

¹ Класс опасности для воды хозяйственно-бытового и культурно-бытового водопользования

Первичные загрязнители СВ КХП могут быть разделены на следующие основные виды: растворимые органические и неорганические вещества; эмульгированные нерастворимые в воде примеси сырого бензола и каменноугольной смолы, в том числе высокомолекулярные и поликонденсированные органические соединения; летучий и связанный аммиак в виде углекислого аммония, цианида, сульфида и роданида аммония и др.

1. Органические соединения СВ КХП

1.1. Фенолы: одноатомные (летучие) фенолы с температурой кипения до 230 °С: оксибензол, крезол, ксиленолы и др.; двух- и многоатомные фенолы с температурой кипения выше 230 °С: гидрохинон, резорцин, пирокатехин, пирогаллол и др.

Установлено, что состав летучих фенолов в усредненном стоке разных КХП сравнительно постоянен. Их общее содержание колеблется в пределах от 200 до 800 мг/л [1–3]; содержание нелетучих фенолов м. б. 250 мг/л и выше.

1.2. Азотсодержащие углеводороды

Эти соединения представлены в СВ КХП, в основном легкими пиридиновыми основаниями (пиридин, пиколины, лутидины, коллидины) и тяжелыми пиридиновыми основаниями (хинолин, изохинолин), в небольшом количестве в СВ присутствуют анилин, индол и бензонитрил.

Содержание в СВ КХП легких пиридиновых оснований колеблется в широких пределах: от следов до 300 мг/л, что зависит от технологии улавливания и переработки химических продуктов коксования (наличия работающей пиридиновой установки). В усредненном стоке, поступающем на БХУ, содержание пиридиновых оснований находится в пределах от 48 до 170 мг/л.

1.3. Нейтральные органические соединения

Нейтральными углеводородами в КХП принято считать ароматические соединения в виде бензола, нафталина, антрацена, их производных и др., которые присутствуют в СВ в растворенном, коллоидном, взвешенном и других состояниях. Следует отметить, что в связи с многокомпонентностью СВ и сложностью выполнения содержания в ней каждого индивидуального углеводорода, принято определять сумму указанных углеводородов под названием: «смолы и масла» или «смолистые вещества».

Содержание смолистых в СВ, поступающей на БХУ, может колебаться в широких пределах и достигать 500 мг/л и выше [1–3] при норме в усредненном стоке не более 100 мг/л.

Из индивидуальных углеводородов в усредненной СВ КХП идентифицированы и количественно определены соединения, приведенные в таблице 2 [3].

Индивидуальные углеводороды в усредненной СВ КХП

Содержание в СВ, мг/л								
Нафталин	Метил нафтали- ны	Бензони- трил	Дифенил	Аценафте н	Флуорен	Дифени- лен- оксид	Фенантр ен	Карбазол
200	120	0,4	3,0	3,1	0,8	1,9	0,6	2,1

1.4.Полициклические ароматические углеводороды

В последние годы XX века стали уделять особое внимание содержанию в СВ полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) – классу органических веществ, молекулы которых содержат конденсированные бензольные кольца. ПАУ известны как опаснейшие токсиканты. ПАУ образуются в результате неполного сгорания органических соединений, содержатся во многих природных продуктах, а также могут синтезироваться некоторыми видами бактерий, водорослей и высших растений [2]. Из ПАУ наибольшей канцерогенной активностью обладает 3,4-бензпирен, содержащийся в усредненной (до очистки) СВ КХП в пределах от 20 до 2000 мкг/л при ПДК для открытых водоемов 0,01 мкг/л (1 класс опасности) [3]. ПАУ относительно малорастворимы в воде, но обладают способностью прочно адсорбироваться на взвешенных в воде материалах и частицах. В водной среде ПАУ претерпевают разнообразные химические превращения, а также подвергаются биологической деструкции, связанной с их участием в метаболизме аэробных микроорганизмов.

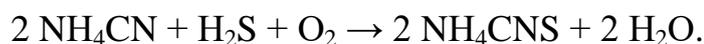
2. Неорганические соединения СВ КХП*2.1. Аммиак и соли аммония.*

В СВ КХП большая часть аммонийного азота находится в виде различных солей, которые являются продуктами взаимодействия с кислотными компонентами коксового газа: сероводородом, уголекислотой, хлористым водородом, цианистым водородом и другими.

2.2. Роданистые соединения (тиоцианаты).

Источником роданидов (роданида аммония) в СВ КХП являются газы, растворенные в воде цикла газосборника: аммиак, сероводород и цианиды, в

результате взаимодействия которых образуются роданиды. Образованию роданидов в СВ способствуют принятые на предприятии схемы улавливания и очистки коксового газа:



Содержание роданидов в сточной воде КХП находится в пределах от 300 до 700 мг/л.

2.3. Цианистые соединения. При коксовании каменноугольных шихт образуются: дициан $(\text{CN})_2$ и цианистый водород HCN . Цианистый водород – это продукт вторичных реакций, протекающих между аммиаком, углеродом и углеводородами. В СВ КХП содержатся и гексацианоферраты (ГЦФ) Fe (II) и (III), которые образуются за счет реакции свободных цианидов с железом, образующемся в результате коррозии оборудования.

3. Прочие химические соединения СВ КХП

В СВ КХП попадают почти все химические элементы, которые находятся в коксуемой каменноугольной шихте, условно подразделяемые на ценные и токсичные. Сведения о содержании металлов в осадке, полученном при подщелачивании конденсата первичных газовых холодильников (ПГХ) до рН 8–9, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Содержание металлов в осадке продувочной воды КГХ, мг/кг [4]

Вид проб воды	Mo	La	Ce	Cs	Rb	Te	V ₂ O ₅	TiO ₃
Сточная вода БХУ	3,8	224	697	54	0,5	11,6	27,6	98
Конденсат ПГХ	2,7	226	790	59	0,5	13	28	95

Ресурсы для извлечения металлов из СВ невелики, однако присутствие в СВ токсичных редкоземельных элементов, даже в малых дозах, нежелательно. Поэтому, их извлечение относится к числу важных задач КХП. В процессе биохимической очистки, часть тяжелых металлов и полуметаллов удаляется при механической очистке вместе с коксохимическими маслами, а часть оседает на активном иле и утилизируется вместе с ним.

Вторичные загрязнители сточных вод КХП

К их числу относятся следующие вещества и взвеси, образующиеся в процессе биохимической очистки СВ от загрязнителей и обуславливающие дополнительный прирост ХПК, цветности и солесодержания СВ:

1. Частицы активного ила коллоидного размера, а также продукты его разложения (эндогенной респирации), образующиеся гуминовые вещества (прирост ХПК и цветности).

2. Метаболиты жизнедеятельности активного ила. Обычно это вещества, вырабатываемые микроорганизмами для осуществления биохимических и физиологических процессов, выполняющие различные функции: энергетическую, структурную, сигнальную, регуляторную, каталитическую, защитную и др. (прирост ХПК и цветности).

3. Образующиеся в результате биокисления роданидов и сероводорода сульфаты; в результате нитрификации аммонийного азота – нитриты и нитраты; за счет разложения связанного аммиака – соли натрия вместо солей аммония, $\text{Na}/\text{NH}_4 = 1,28$ (прирост солесодержания).

За счет биохимического окисления загрязнителей СВ КХП увеличение солесодержания СВ происходит с 800–1200 до 2500–4000 мг/л, цветности с 500 до 2000–3000 БКШ, а ХПК от 100 до 200 мгО₂/л.

Таким образом, исходя из знания свойств и особенностей биоокисления загрязнителей СВ представляется возможным подобрать технологию и оборудования для доочистки СВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров, Г. Н., Харлампович, Г. Д. Химическая технология твердых горючих ископаемых. / Г. Н. Макаров, Г. Д. Харлампович. – М. : Химия, 1986. – 496 с.

2. Сабирова, Т. М. Наилучшие доступные технологии для очистки сточных вод коксохимических производств. // Кокс и химия. – 2021. – № 9. – С. 45–55.

3. Лазорин, С. Н., Сухомлинов, Б. П., Гринберг, А. М., Шипуллин, В. К. К вопросу о составе сточных вод. // Кокс и Химия. – 1971. – № 9. – С. 38-41.

4. Смелянский, А. З., Корчаков, С. А., Черкасов, Н. Х., Устюгов, Н. Г., Корнилов, К. И., Семенов, А. С. О возможности рационального использования некоторых химических элементов. // Кокс и химия. – 1999. – № 11. – С. 20–21.

T. M. Sabirova, I. V. Nevolina,
Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**THE INFLUENCE OF THE NATURE OF WASTEWATER
POLLUTANTS OF THE CCP ON THE INDICATORS
OF BIO-TREATED WATER**