

DEFENOLIZACIJA OTPADNIH VODA ORGANSKOKEMIJSKE INDUSTRIJE — ZAGREB

I. MUNJKO i RUŽICA MIKLIČAN

Služba za kontrolu voda — OKI, Zagreb

Otpadne vode OKI-ja pročišćavaju se pomoću uređaja za defenolizaciju, koji se sastoji od fenolno-uljnog separatora, egalizacijskog bazena uz aeraciju, aeracijske bačve s aktivnim muljem, te bazena za taloženje mulja. Fenol iz otpadnih voda uklanja se separacijom, aeracijom i biorazgradnjom. Stalno se kontrolira (tri puta na dan na 10 mjesta) pH, fenol, BPK, dinamika taloženja, dušik, fosfor, sulfat, ulje, utrošak KMnO_4 , aceton, ‰ biorazgradnje fenola, TTC i resazurin test. Efikasnost uređaja za defenolizaciju vidljiva je iz godišnjih analiza fenola u otpadnoj vodi otvorenog glavnog kolektora Zagreb—Ivanja Rijeka. Uzorci su uzimani uzvodno i nizvodno od OKI-ja:

1965. uzvodno od OKI-ja	546 $\mu\text{g/l}$	nizvodno od OKI-ja	678 $\mu\text{g/l}$
1970. uzvodno od OKI-ja	525 $\mu\text{g/l}$	nizvodno od OKI-ja	720 $\mu\text{g/l}$
1971. uzvodno od OKI-ja	1080 $\mu\text{g/l}$	nizvodno od OKI-ja	1275 $\mu\text{g/l}$
1972. uzvodno od OKI-ja	213 $\mu\text{g/l}$	nizvodno od OKI-ja	482 $\mu\text{g/l}$

Istodobno se vrši stroga kontrola da količina fenola nakon biorazgradnje ne bude veća od 100 mg/s, računajući na kritični volumen gradskog kolektora, koji iznosi 2 m³/s i Save kod Ivanje Rijeka od 50 m³/s. U OKI-ju se radi na poboljšanju rada uređaja za defenolizaciju uvođenjem nove šaržne kolone u pogonu dobivanja fenola, još jednog egalizacijskog bazena, aeracijske bačve i niza novih kontrolnih instrumenata.

Radi sprečavanja unošenja u vode tvari koje mogu prouzrokovati promjenu fizičkih, kemijskih ili bioloških osobina vode (štetne tvari) u mjeri koja može ograničiti ili onemogućiti njihovu upotrebu i iskorištavanje, Republički sekretarijat za vodoprivredu SR Hrvatske određuje ove zaštitne mjere:

1. Ograničenje ispuštanja nečistih voda
2. Zabranu ispuštanja nečistih voda
3. Izgradnju objekata i uređaja za ublaživanje onečišćenosti ili pročišćavanje nečistih voda (član 65. Prijedloga za donošenje Zakona o vodama).

Radne i druge organizacije koje ispuštaju nečiste vode dužne su obavljati redovita ispitivanja i promatranja kvalitativnih i kvantitativnih promjena svojih voda, koje ispuštaju ili odvođe.

U Organsko-kemijskoj industriji — Zagreb (u daljnjem tekstu (OKI) od 1965. radi pogon za proizvodnju fenola i acetona, u čijem se sklopu nalazi i uređaj za obradu otpadnih voda, izgrađen prema projektu tvrtke F. Wheeler — New York. Otpadne vode OKI-ja sadržavaju osim fenola i razna mineralna ulja. Da bi se mogla postići zadovoljavajuća kvaliteta otpadnih voda, projektant je odvojio defenolizaciju od separacije voda, koje sadržavaju ulje.

Uređaj za defenolizaciju

Rad ove jedinice obuhvaća obradu otpadnih voda sa slijedećih područja i pogona:

- pogonska površina pogona fenol-acetona na koju dolaze manje količine fenola, te pranjem odlaze u fenolnu kanalizaciju
- pri punjenju bačava i pretakanju na punilištu pogona fenol-acetona
- ispiranjem i pranjem fenolnog rezervoarskog prostora
- pranje vagona i autocisterni
- neispravno funkcioniranje uređaja za automatsko zakiseljavanje fenolnih voda u sabirnom bazenu

Uređaji za obradu otpadnih fenolnih voda projektirani su tako da odvođe maksimalno 4,5 l/s. vode, tj. 16 m³/h s količinom od 1 g fenola. Voda na izlazu iz uređaja sadržava 100 mg/s fenola, dok je 12 m³/h predviđeno kao normalan protok.

Fenolno-uljni separator

Otpadne vode fenola sabiru se u pogonskom uljnom separatoru, gdje se obavlja prva obrada fenolnih voda na slijedeći način:

- dodavanjem H₂SO₄ do pH = 4,5—5,0
- odvajanje fenolnog ulja
- naknadno dodavanje NaOH do pH = 7,0—7,5

Fenolno ulje odvaja se i vraća na preradu, a vodeni sloj se u odvojenom odjeljku bazena zalužuje s NaOH na pH = 7,0—7,5 što je optimalni pH za biološku razgradnju fenola. Ova voda prebacuje se pomoću pumpe u bazen za izjednačavanje. U slučaju prevelikih dotoka vode (uslijed velikih pljuskova, naglog ispada pogona i sl.) odvodi se dio fenolne vode u glavni uljni separator.

Bazen za izjednačavanje (egalizacijski bazen)

Ovaj bazen ima svrhu da smanji i homogenizira odvojenu vodu, koja dolazi iz fenolno-uljnog separatora, te da izjednači koncentraciju fenola

prije ulaska u separacijski tank za biološku razgradnju i da prihvati priljev povećanih količina vode u slučaju obilnih oborina.

Bazen može prihvatiti 5-dnevnu normalnu količinu priljeva vode, tj. 1920 m³ i da bude tek napola pun. U slučaju da dio ulja prijeđe u bazen za izjednačavanje, postoji u jednom dijelu tog bazena dio koji djeluje kao sekundarni ili zaštitni separator ulja. Odvojeno se ulje pumpom vraća u fenolno uljni separator.

Aeracijski tank za biološku razgradnju fenola

Iz bazena za izjednačavanje voda se pumpama prebacuje u aeracijski tank, gdje se pomoću određenih mikroorganizama iz aktivnog mulja odvijaju metabolički procesi razgradnje prisutnih ugljikovodika (acetona, fenol, acetofenon, α -metilstiren, mesitiloksid, kumen i dr.) do CO₂.

Od ugljikovodika koji su dokazani u otpadnoj vodi ima najviše fenola (500 mg) i acetona (100 mg), dok su ostali nađeni u vrlo malim količinama (1–20 mg/l) ili u tragovima. Međutim, i te male količine utječu na smanjenje postotka biorazgradnje fenola. Zbog održavanja intenzivnog rada mikroorganizama, njihovog uzdržavanja i uklanjanja stvorenih nusprodukata, provodi se stalna i intenzivna aeracija pomoću turbopuhala. Osim toga dodaju se otopljene soli dušika i fosfora, te niskotlačna para. Radni volumen aeracijskog tanka iznosi 900 m³ tako da vrijeme zadržavanja vode iznosi prema projektiranoj količini nešto više od dva dana. Ako količina fenola u otpadnoj vodi bazena za izjednačavanje poraste preko 1 g/l, potrebno je dodavati svježju vodu u aeracijski tank.

Voda iz aeracijskog tanka odvodi se kontinuirano u bazen za taloženje, gdje se mulj taloži i skuplja i prebacuje ponovno u aeracijski tank, dok voda otječe u kanalizaciju. Sadržaj fenola na izlazu iz uređaja za defenolizaciju trebao bi iznositi maksimalno 100 mg/s.

IZMJENE I DOPUNE U KOMPLEKSU UREĐAJA ZA DEFENOLIZACIJU OTPADNIH VODA

Nakon analize postojećeg stanja i mogućnosti rada uređaja za kondicioniranje otpadnih voda zaključilo se slijedeće:

- količina fenolnih otpadnih voda je za 50% veća od maksimalno projektiranih količina
- primarno odvajanje fenola u fenolnouljnom separatoru u pogonu fenol-acetona ne obavlja se prema projektu zbog stalnog kvara na automatici.

Kanalizacija unutar pogona fenol-acetona

Postojeća kanalizacija koja sakuplja sve otpadne vode u okviru pogona mjestimično je istrošena, pa se otpadne vode djelomično gube. Da bi se to izbjeglo, u toku su radovi zamjene postojeće kanalizacije. Nova

kanalizacija izvodi se s cijevima od polibutena, dok je postojeća izvedena iz lijevano-željeznih kanalizacijskih cijevi. Da bi se udovoljilo zahtjevima komunalnog poduzeća »Kanalizacija«—Zagreb, priključit će se uzvodni kanal sanitarno-oborinske kanalizacije na nizvodni kanal, koji odvodi otpadnu vodu iz glavnog uljnog separatora i uređaja za defenolizaciju.

Pomoćna šaržna kolona u pogonu fenol-aceton

Ova kolona omogućava sigurnost od udara naročito velikih količina fenola u bazenu za izjednačavanje u slučajevima većih kvarova posuda, rezervoara i sl. u pogonu fenol-acetona, te sprečava izlijevanje fenola u sabirni fenolno-uljni bazen pogona.

Fenolno-uljni sloj iz bazena pogona prebacivat će se pomoću pumpe u prihvatni rezervoar, kojim se puni kolona za preradu raznih fenolnih ulja. Ova kolona je u stanju preraditi u roku od 24 sata 36 tona fenolnog ulja, što će zadovoljiti eventualno izlijevanje fenola u pogonu.

Bazen za izjednačavanje

U praksi se događa da koncentracija fenola u bazenu za izjednačavanje dosegne i do 3 g/l, a voda koja pritječe u aeracijski tank ne smije sadržavati više od 1 g/l. Radi održavanja visoke biološke aktivnosti mulja i zaštite od »šok« doza fenola u otpadnoj vodi predviđeno je da se smanjenje koncentracije fenola postigne aeracijom vode u bazenu za izjednačavanje.

Na temelju izvršenih istraživačkih radova utvrdilo se da aeracijom vodenih otopina fenola uzetih iz bazena za izjednačavanje u koncentracijama od 1 do 3 g/l, koncentracija fenola smanjuje se na 50% početnog sadržaja fenola u roku od 48 sati. Aeracija bazena za izjednačavanje provede će se na način kako je postavljena pokusna stranica, tj. pomoću perforiranih uronjenih cijevi uz maksimalnu količinu zraka od 730 m³/h, protok otpadne vode 24 m³/h i BPK₅ od 0,5 kg/m³. Također je predviđen još jedan dodatni bazen samo za aeraciju otpadne vode. Njegov korištan volumen iznosi 750 m³, pa će prema tome minimalno zadržavanje vode u bazenu iznositi 30 sati. To je dovoljno da se normalizira defenolizacija bez utjecaja na pogoršanje kvalitete otpadne vode koja se ispušta u javni recipijent kanalizacije.

Pražnjenje ovog pomoćnog aeracijskog bazena bit će moguće na dva načina:

— vraćanjem u bazen za izjednačavanje pomoću pumpe, što će biti normalan postupak ako voda još uvijek sadržava prekomjerne količine fenola, koje se aeracijom u roku 24 sata ne mogu smanjiti na traženu koncentraciju

— ispuštanjem vode u glavnu odvodnu kanalizaciju ako poslije provedenih analiza kvaliteta vode odgovara traženim zahtjevima.

Prema tome ukupna količina vode nakon defenolizacije dolazi u aeracijski tank iz kojeg se nakon kontrole pušta u odvodnu kanalizaciju.

Tank za aeraciju

Prema projektu tank za aeraciju ima kapacitet od 12 m³/h obrade otpadnih voda uz uvjet da količina fenola ne prijeđe 1 g/l. U praksi protok može doseći i 24 m³/h, a koncentracija fenola poraste na 1,5–2 g/l. U takvim slučajevima aeracijski tank može preraditi maksimalno 9 m³/h otpadne vode. Da bi se moglo preraditi 24 m³/h, ugradit će se još jedan tank za aeraciju jednakih karakteristika, tako da će ukupni kapacitet iznositi maksimalno 12 m³/h na bazi koncentracije od 1 g/l. Koncentracija fenola nakon ispravnog funkcioniranja separacije fenolnog ulja u fenolno-uljnom bazenu i nakon aeracije otpadne vode u bazenima prije biološke razgradnje neće prelaziti 0,87 g/l, a nakon biološke razgradnje 0,1 g/l. Na temelju protoka od 24 m³/h, tj. 6,7 l/s, koncentracija fenola bit će 0,016 g/l.

KONTROLA RADA UREĐAJA ZA DEFENOLIZACIJU OTPADNIH VODA

U laboratoriju Službe za kontrolu voda svakodnevno se vrši kompletna analiza svih otpadnih voda OKI-ja uz praćenje pojedinih parametara (pH, fenol) kroz sve tri smjene (vidi dnevni izvještaj 1. i 2. i tablicu 1). Otpadna voda iz pogonskog fenolno-uljnog separatora analizira se svaki sat. Češće se kontrolira utjecaj otpadnih voda OKI-ja na otpadne vode glavnog kolektora Zagreb—Ivanja Rijeka. Prati se sezonski i dnevni aspekt (vidi tablicu 2. i 3).

Tablica 1.

Prikaz prosječnih godišnjih rezultata najvažnijih parametara svakodневnih analiza otpadne fenolne vode prije (PBR) i nakon biološke razgradnje (NBR) u razdoblju od 1965. do 1972.

Vrsta analize		Godina							
		1965.	1966.	1967.	1968.	1969.	1970.	1971.	1972.
pH	PBR	9,3	8,5	8,2	9,0	8,8	9,4	8,0	8,4
	NBR	9,0	7,7	7,2	7,9	7,7	7,3	7,4	7,5
Fenol mg/l	PBR	2337	3290	3498	2335	2185	2433	1500	2000
	NBR	21	128	105	94	122	107	40	102
KPK-K ₂ Cr ₂ O ₇ mg O ₂ /l	PBR	2506	8445	9149	8060	3800	7555	5036	6000
	NBR	239	823	472	712	238	388	463	370
BPK ₅ mg O ₂ /l	PBR	3400	4594	5693	3540	2623	5430	4022	3869
	NBR	84	446	240	268	163	241	235	200

Markirani uzorak otpadne vode iz javnog kolektora uziman je pomoću sonde prije i nakon OKI-ja u vrijeme srednjeg i niskog vodostaja kolektora i rijeke Save kroz sve dane u tjednu od 6 do 19 sati.

Utjecaj otpadnih voda pogona na podzemne vode kontrolira se pomoću za to namijenjenih cijevnih bunara. Analize pogonskih podzemnih

voda kontroliraju se prije i nakon svakog remonta (proljeće-jesen), te jednom u sezoni (ljetno-zima).

Rezultati ispitivanja otpadnih fenolnih voda prikazani su u tablicama 1, 2. i 3.

Tumačenje dobivenih rezultata

Ako promatramo dobivene rezultate fenola prije i nakon biološke razgradnje u tablici 1, praćene kroz 8 godina, opažamo osjetne varijacije koncentracija fenola, koje su posljedica neredovitog funkcioniranja pH-vrijednosti u fenolno-uljnom separatoru u pogonu fenol-acetona, te nedovoljno dimenzioniranje tanka za biorazgradnju fenola, kojeg kapacitet nije dovoljan da obradi količine veće od projektiranih.

Tablica 2.

Prosječne vrijednosti analiza otpadnih voda glavnog gradskog kolektora Zagreb—Ivanja Rijeka prije (PO) i nakon (NO) OKI-ja u 1971. i 1972. godini (sezonski aspekt)

Vrsta analize	God.	Proljeće		Ljeto		Jesen		Zima	
		PO	NO	PO	NO	PO	NO	PO	NO
Temperatura °C	1971.	13,5	13,7	22,0	22,0	16,2	16,5	10,5	11,0
	1972.	14,3	14,4	20,0	20,0	13,0	13,0	11,0	11,0
pH	1971.	7,9	8,0	7,7	7,6	7,7	7,8	6,9	6,8
	1972.	7,9	7,7	7,9	7,8	7,4	7,8	7,6	7,8
Fenoli mg/l	1971.	0,126	0,236	0,147	0,219	0,143	0,446	0,565	0,960
	1972.	2,890	3,016	0,560	0,654	0,640	0,740	0,236	0,424
Ulje mg/l	1971.	26,5	28,5	246	332	20,5	19,8	35,4	45,2
	1972.	31	43	75,2	68,7	147	151	21	28
Utrošak KMnO ₄ mg/l	1971.	310	350	488	682	604	654	656	1210
	1972.	456	522	289	340	1244	1533	493	537
Otopljeni kisik mg/l	1971.	3,6	3,0	0	0	1,1	0,58	3,5	2,0
	1972.	1,75	1,05	1,95	0,95	0,79	0,60	3,42	2,86
BPK ₅ mg O ₂ /l	1971.	102	137	162	241	133	139	120	170
	1972.	108	207	170	203	236	283	131	140
Željezo mg/l	1971.	0,3	0,6	0,7	0,8	1,4	1,5	0,6	0,7
	1972.	1,03	0,9	0,7	0,7	0,4	0,8	1,2	1,1
Sulfati mg SO ₄ /l	1971.	93	104	166	161	94	107	125	106
	1972.	94	93,6	79,5	70,2	120	112	104	105
Amonijak mg NH ₄ /l	1971.	8,5	8,7	10	10	12	13	7	10
	1972.	6,6	16,3	12	11	30	52	7	8
U vodi susp. tvar mg/l	1971.	89	97	298	293	185	194	121	161
	1972.	188	200	151	174	193	197	213	214

Tablica 3.

Srednje vrijednosti dobivenih rezultata kroz dane ispitivanja otpadnih voda iz otvorenog glavnog kolektora Zagreb—Ivanja Rijeka u 1971/72. godini (zima—proljeće)

Vrsta analize		Pon.	Ut.	Srij.	Četvr.	Pet.	Sub.	Nedj.
pH	PO	7,3	7,5	8,0	7,7	7,1	7,6	7,5
	NO	7,1	7,0	7,4	7,5	7,3	7,1	7,3
Ukupna tvrdoća °nj	PO	19,6	21,9	22,2	20,5	23,7	22,4	17,4
	NO	18,6	24,4	18,7	22,8	22,5	25,2	17,2
Dinamika taloženja	PO	0,30	0,40	0,20	0,22	0,15	0,40	0,10
	NO	0,35	0,35	0,60	0,18	0,19	0,50	0,15
Sušeni ostatak mg/l	PO	198	128	208	234	146	202	157
	NO	126	156	635	262	166	226	189
Kloridi mg/l	PO	137	144	100	138	88	108	220
	NO	160	142	110	136	104	102	200
Amonijak mg NH ₄ /l	PO	2,5	10,0	2,0	3,0	3,0	2,0	0,5
	NO	3,0	10,0	3,0	6,0	3,0	5,0	1,0
KPK mg O ₂ /l	PO	110	189	124	187	196	224	148
	NO	176	296	127	210	235	368	176
BPK ₅ mg O ₂ /l	PO	130	396	207	210	52	440	66
	NO	162	443	227	290	146	580	87
Fenol mg/l	PO	0,090	0,580	0,120	0,680	0,085	0,780	0,055
	NO	0,095	0,650	0,150	0,900	0,115	1,012	0,060
KMnO ₄ mg O ₂ /l	PO	790	1297	963	1010	612	1510	190
	NO	1058	1455	975	1515	780	1870	370
Ukupni broj bakterija/ml	NO	19200000	128640000	119680	19200000	99200000	7040000	207000
	PO	13440000	117120000	87040	7680000	69760000	3840000	176000

Koliki je utjecaj neravnomjernih koncentracija fenola u otpadnim vodama OKI-ja na koncentraciju fenola u otpadnoj vodi kolektora Zagreb—Ivanja Rijeka vidljivo je iz tablice 2. i 3, gdje je praćen tjedni i sezonski aspekt opterećenja kolektorske vode otpadnim vodama OKI-ja. Za rezultate iznesene u tablicama 1—3, koristili smo se rezultatima svakodnevnih analiza, rezultatima ekspertiza i onima dobivenim od Zavoda za zaštitu zdravlja grada Zagreba, te istraživačkim radovima obavljenim u suradnji s Prirodoslovno-matematičkim i Tehnološkim fakultetom u Zagrebu.

Na temelju do sada iznesenih podataka vidi se da OKI s glavnim štetnim tvarima u svojim otpadnim vodama sudjeluje s oko 25% u vodama kolektora Zagreb—Ivanja Rijeka. Zato je od velike važnosti da se izvrše preinake za defenolizaciju otpadnih voda OKI-ja, čime bi se jako smanjile količine štetnih tvari koje odlaze u kolektorske vode. Međutim, otpadne kolektorske vode su i bez OKI-jevih voda toliko opterećene štetnim tvarima da bi ih nužno trebalo tretirati mehaničko-kemijski i bio-

loški. Svakodnevna interna analiza otpadnih voda prije i nakon biološke obrade daje nam uvid u rad i djelotvornost tanka za aeraciju, te njegovo podešavanje radi što boljeg pročišćavanja. Osim rutinskih analiza vrši se i niz ispitivanja utjecaja pojedinih ekoloških faktora (pH, temperatura, vrste reaktiva, koncentracija fenola i ostalih ugljikovodika) na fiziološku aktivnost mulja u biološkoj razgradnji fenola. Zatim se prati koncentracija fenola u nekim površinskim i podzemnim vodama, te utjecaj fenola na pojedine vodene organizme.

ZAKLJUČAK

1. Otpadne vode OKI-ja sadržavaju fenole, te se moraju defenolizirati radi zaštite vodotoka rijeke Save i okolnih podzemnih voda.
2. Biološka razgradnja fenola u aeracijskom tanku kreće se do 99,90%, što se može vidjeti iz priloženih tablica.
3. Iz tablice 3. vidi se da otpadne vode OKI-ja obogaćuju otpadne vode kolektora Zagreb—Ivanja Rijeka aktivnom mikroflorom (iz aeracijskog bazena) koja nastavlja procese mineralizacije organske materije.
4. Nužno je potrebno u svrhu zaštite vodotoka rijeke Save postaviti uređaje za pročišćavanje voda glavnog kolektora Zagreb—Ivanja Rijeka.

Literatura

1. Fröebe, T., Mladina, V., Petrik, B., Senjanović, R., Tončić, Z.: Ekspertiza o otpadnim i podzemnim vodama Organsko-kemijske industrije, Zagreb, 1966/67.
2. Munjko, I.: I kongres o vodama Jugoslavije, Beograd, 1969, Zbornik referata II, str. 99.
3. Munjko, I., Stilinović, B., Vujičić, N.: Zaštita materijala, 18 (1970) 279.
4. Munjko, I., Mikličan, R.: I jugoslavenski simpozij »Kemija i okoliš«, Zagreb, 1973, Sinopsisi, str. 474.
5. Petranović, V.: Postrojenje za obradu otpadnih fenolnih voda, Priručnik br. 27, OKI, Zagreb, 1965.
6. Vujičić, N., Munjko, I.: II savjetovanje »Otpadne vode«, Beograd, 1971, Zbornik referata, str. 37.
7. Trinajstić, Lj., Marković, B., Vujičić, N., Munjko, I., Seremet, Dž., Kocijan, A., Kapustić, J.: Idejni projekt rekonstrukcije otpadnih voda »OKI«, Zagreb, 1972, RN 355.63.

Summary

DEPHENOLIZATION OF WASTE WATERS OF ORGANO-CHEMICAL INDUSTRY, OKI — ZAGREB

The paper deals with the process of dephenolization of waste waters. Dephenolization is done with the equipment which consists of a phenol-oil separator, an equalizing basin with aeration and an aeration tank with active

sludge. The phenol from waste waters is removed by separation, aeration and biodegradation. The pH, phenol, BOD, COD, nitrogen, phosphorus, sulphates, chloride, acetone, % of phenol biodegradation, TTC and resazurin test are permanently controlled (3 times a day in 10 positions). The effectiveness of the dephenolization equipment can be seen from the results of yearly phenol analysis of samples taken from the open main collector Zagreb—Ivanja Rijeka. The samples are taken upstream and downstream of OKI.

The control of phenol biodegradation is permanent and strict. The amount of phenol after biodegradation does not surpass 100 mg/sec. taking into consideration the critical flow of municipal collector of 2 m³/sec and of the Sava river by Ivanja Rijeka of 50 m³/sec.

Laboratory for Water Research, OKI, Zagreb