МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

ВРЕМЕННЫЕ УКАЗАНИЯ
по санитарной охране водоемов от загрязнения фенолами

Москва — 1958 г.

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного государственного санитарного инспектора СССР

Ю. Лебедев

31 декабря 1957 г.

№ 265—57

ВРЕМЕННЫЕ УКАЗАНИЯ *)

по санитарной охране водоемов от загрязнения фенолами

Многие водоемы Советского Союза до настоящего времени загрязняются фенольными сточными водами. Относительная стабильность фенолов приводит к распространению загрязнения на большие расстояния, нарушает условия водопользования населения, наносит вред рыбному хозяйству.

Фенольные сточные воды сбрасываются в водоемы предприятиями термической переработки различных видов топлива на улучшенные виды топлива (коксование, газификация), предприятиями химической промышленности, вырабатывающими фенол или использующими его для синтеза других веществ, предприятиями фармацевтической, лесохимической промышленности и другими.

За последние годы, благодаря строительству на ряде предприятий обесфеноливающих установок, на которых из сточных вод извлекается фенол в виде товарного продукта, проведению ряда мероприятий по ликвидации или сокращению количества сточных вод (тушение кокса, водооборот и др.), загрязнение некоторых рек (реки Донбасса, р. Томь) фенолами значительно уменьшилось.

Тем не менее, вопрос загрязнения водоемов фенолами до настоящего времени нельзя считать решенным. Обесфеноливающие установки дают большое количество остаточного фенола, а доочистка фенольных сточных вод еще широко не внедрена в практику.

---

*) Указания разработаны при участии Института общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина Академии медицинских наук СССР.

ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

I. Предприятия термической переработки топлива

На предприятиях термической переработки топлива образуются сточные воды чрезвычайно сложные по составу и сильно загрязненные органическими и неорганическими веществами. Кроме фенолов различного вида — летучих с водяным паром (одноатомных) и нелетучих (многоатомных), сточные воды содержат многие другие специфические примеси. Концентрация фенолов и других веществ, выделяющихся при переработке топлива (аммиака, сернистых соединений, жирных кислот, цианидов, роданидов и др.), зависит от вида сырья и способов переработки топлива.

Газогенераторные станции и газовые заводы. В процессе газификации топлива, идущем при высоких температурах (до 1200°С), образуется генераторный, высоко калорийный газ (бытовой и промышленный) и побочные продукты — смола, кокс, древесный уголь. В сточные воды поступают конденсат паров из газа и вода от охлаждения газов при использовании холодильников непосредственного действия. Состав и свойства сточных вод зависят в основном от вида топлива. Наименьшее количество фенолов содержится в сточных водах газогенераторных станций, работающих на древесине и антраците. Кокс, уголь, и особенно торф, дают высокие концентрации фенолов в стоке.

Сточные воды от переработки торфа и древесины дают в отличие от других видов топлива большое количество летучих (жирных) кислот и мало сернистых соединений, реакция их кислая.

Коксохимические заводы. В процессе переработки низкозольного топлива (преимущественно каменного угля) при температуре 800° получаются металлургический кокс, коксовый газ и химические продукты — бензол, сульфат аммония и др. Сточные воды, содержащие фенолы, образуются в коксовом цехе (газопаровой конденсат от тушения кокса), в цехе конденсации (конденсат из трубчатых холодильников и гидрозатворов) и в химических цехах — бензольном, сульфатном, смолоперегонном. Кроме фенолов специфическими примесями являются масла, пиридиновые основания, нафталин.

Заводы полукоксования и искусственного жидкого топлива

При полукоксовании сжигание топлива (торфа, бурого угля, горючих сланцев и каменного угля) идет при низких температурах (300—600°С). При этом в качестве первичных продуктов образуется смола и подсмольная вода. Из смол путем фракционированной разгонки получают бензин, дизельное топливо, мазут и др. вещества. Эти заводы дают наибольшее количество фенольных вод.

При переработке горючих сланцев на бензин и дизельное топливо сточные воды образуются в печном цехе (конденсат паров из газа), в цехе конденсации — при отделении в отстойниках масел и бензина от воды и в цехе маслопереработки. Последние два стока содержат высокую концентрацию фенолов — до 5—6 г/л и в том числе нелетучих фенолов 3—4 г/л.

При полукоксовании бурого угля на заводах жидкого топлива образуются сильно концентрированные по фенолу «швелевые» сточные воды. Концентрация фенолов в них достигает 12—16 г/л, 50% этого количества составляют одноатомные фенолы. В сточных водах от промывки генераторного газа и от сернокислотной очистки бензина (сульфидные воды) фенолы присутствуют в количестве 1,5—3,0 г/л. Указанные сточные воды загрязнены аммиаком, сероводородом, летучими кислотами. Сточные воды имеют сильно щелочную реакцию, специфический запах и интенсивную окраску.

II. Термическая переработка древесины

Сухая перегонка древесины и переработка смолы. При сжигании древесины лиственных пород при температуре 550—570°С получается «жижка», соответствующая обработка которой дает метиловый спирт и уксусную кислоту; при переработке смолы сырьем являются: древесная смола сухоперегонных заводов, газогенераторных станций древесного питания. В результате фракционной разгонки сырья получают креозотовое масло, флотационные масла, антиокислители.

Сточные воды образуются в ретортном цехе (от промывки конденсаторов), в химическом и смолоперегонном цехах (конденсаты от фракционированной разгонки), промывочные воды, кубовые остатки. Сточные воды содержат преимущественно одноатомные фенолы; наибольшее количество фено-

лов до 2—4 г/л получается при работе на периодически действующих аппаратах. Кроме фенолов сточные воды содержат в значительных количествах летучие кислоты, метиловый спирт, имеют кислую реакцию, интенсивную окраску и специфический запах.

Получение древесно-уксусного порошка. Сырьем для получения древесно-уксусного порошка служит отход газогенераторных станций паровой конденсат («жижка»), который поступает на заводы в нейтрализованном виде и упаривается до пастообразного состояния. В сточные воды поступает соковый конденсат и воды от барометрических конденсаторов смешения. Соковый конденсат содержит фенолы, в основном одноатомные, метиловый спирт и альдегиды.

Получение канифоли и скипидара. Канифоль и скипидар получаются двумя способами: из живицы (сосновой смолы) и из пневого осмола. Наиболее концентрированные по фенолу сточные воды получаются при переработке живицы. Сточные воды образуются при очистке тары из-под живицы (пропарке или омылении), при очистке живицы от примесей (отделение воды в отстойниках и на флорентине), а также при отделении скипидара от воды.

Наибольшая концентрация фенолов отмечается в мыльном щелоке от очистки бочек (до 2-х г/л); в остальных стоках содержание фенолов колеблется в пределах от 15 до 125 мг/л, в воде содержится значительная примесь скипидара.

III. Предприятия других видов производств

На металлургических заводах в процессе очистки доменного газа образуются сточные воды с небольшой концентрацией фенолов. Стоки, как правило, замыкаются в водооборот.

На фабриках кинопленки фенольные сточные воды образуются в процессе консервирования эмульсии фенолами и хлоркрезолами. Количество фенолов в стоках от консервирования эмульсии фенолами составляет 5 г/л, хлоркрезолами — 0,5 г/л.

В производстве фенолфталеина фенольные сточные воды образуются при промывке технического фенолфталеина. Концентрация фенолов в сточной воде достигает 25 г/л.

В производстве салициловой кислоты сбрасывается в канализацию маточный раствор после отделения технической салициловой кислоты с содержанием фенола 2,4 г/л.

В производстве салола фенольные сточные воды образуются от промывки технического салола. Концентрация фенолов в воде составляет 3,0—4,4 г/л.

На шпалопропиточных заводах, работающих на маслянистых антисептиках, сточные воды образуются при пропитке древесины креозотом или смесью его с различными растворителями. Содержание фенолов в стоке зависит от вида применяемых для пропитки веществ.

На заводах регенерации резины содержащие фенол сточные воды образуются при регенерации резины водонейтральным методом с применением мягчителей мазута и древесной смолы. Концентрация фенолов составляет 130—250 мг/л.

На обогатительных фабриках при применении в качестве флотореагентов крезола, соснового масла, терпинеола и др. концентрация фенолов достигает 30 мг/л.

Фенол имеет широкое применение в анилокрасочной промышленности, производстве искусственных смол, пластмасс и т. д.

Характеристика общего стока вышеперечисленных производств представлена в приложении № 1.

Фенолы, как источник загрязнения водоемов

Загрязненные фенольными сточными водами водоемы утрачивают свое значение как источники водопользования и как рыбохозяйственные водоемы.

Жидкие отходы от термической переработки топлива содержат сложную смесь различных видов фенолов — карболовую кислоту, крезолы, ксиленолы, резорцин, гидрохинон, пирокатехин и др. Соотношение указанных веществ зависит от вида применяемого топлива.

Наиболее распространенный вид фенолов в сточных водах — карболовая кислота — в водных растворах дает привкусы и запахи в концентрации 15—20 мг/л. При хлорировании воды неприятные аптечные запахи появляются при ничтожно малой концентрации карболовой кислоты до 0,01 мг/л (образуется трихлорфенол).

Крезолы придают воде специфические запахи при низких концентрациях 0,002—0,005 мг/л. В хлорированной воде аптечные запахи ощущаются при концентрации крезола 0,001—0,002 мг/л.

Из многоатомных фенолов резорцин придает воде запах при концентрации 40 мг/л. Остальные нелетучие фенолы — гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол ни непосредственно, ни при хлорировании запахов не дают.

Фенолы в водной среде не окрашены, в щелочной среде интенсивную окраску дают гидрохинон, пирокатехин, резорцин, пирогаллол, флюроглюцин.

В концентрированных чистых растворах (до 1 г/л) фенолы устойчивы и в течение длительного времени не разрушаются; в растворах разбавленных, содержащих бактериальные загрязнения, фенолы подвергаются разрушению. В процессе полного биохимического окисления по литературным данным 1 мг карболовой кислоты потребляет от 1,1 до 2,1 мг/л кислорода. Нелетучие фенолы — резорцин, гидрохинон и, в особенности, пирокатехин, не поддаются полному биохимическому окислению.

Самоочищение водоемов от малых концентрации фенолов происходит медленно даже в летних условиях. На сооружениях искусственной биологической очистки процесс окисления фенолов может быть значительно ускорен за счет добавления активного ила или специально выращенных в фенольной среде микробов. Этот принцип и положен в основу очистки сточных вод, содержащих фенолы.

Лимитирующим признаком для установления предельно-допустимой концентрации летучих фенолов в воде водоемов является влияние фенолов на органолептические свойства воды (запах). Главной государственной санитарной инспекцией СССР утверждена предельно-допустимая концентрация летучих фенолов в воде водоемов равная 0,001 мг/л.

Токсическое действие летучих фенолов, а также влияние их на общесанитарный режим водоемов, проявляются в концентрации, значительно превышающей указанную.

Содержание в воде водоемов летучих фенолов не более чем 0,001 мг/л допустимо также с точки зрения охраны интересов рыбного хозяйства.

Содержание нелетучих фенолов в водоемах нормируется по общим санитарным показателям (окраска, БПК, содержание растворенного кислорода) в соответствии с Н 101-54.

Мероприятия по предупреждению загрязнения водоемов фенолами

Ввиду большого ущерба, причиняемого водоемам при сбросе в них фенольных сточных вод, необходимо в первую очередь вести борьбу за снижение потерь фенолов в самом производстве.

К организационно-техническим мероприятиям, приводящим к снижению количества и загрязненности фенольных вод и их полному устранению, относятся следующие:

1) Выбор топлива играет основную роль в степени загрязнения водоемов сточными водами газогенераторных станций. Для газогенераторных станций, расположенных на участках водоемов, используемых в качестве источников водоснабжения должно применяться топливо, дающее небольшое количество фенолов в стоке (древесина, антрацит).

2) Снижение до минимума операций, при которых имеется непосредственный контакт продуктов с водой, например, при охлаждении газа, чистке и пропарке аппаратуры, трубопроводов и др., сокращение или ликвидация подачи острого пара при всех процессах обработки смолы с заменой острого пара глухим паром через змеевики и др.

3) Применение в газоохладительном цикле оборотного водоснабжения с периодическим освежением системы. Длительность оборотного цикла может достигать 1—1,5 месяцев. Отработанные воды должны через определенный промежуток времени обессмоливаться с помощью механических или химических методов и вновь направляться в оборот.

4) Выделение из сточных вод аммиака и сероводорода на специальных установках. Высокие концентрации этих веществ в фенольных сточных водах могут создавать загазованность помещения очистных станций и осложнять очистку (ухудшение процесса нитрификации, всплывание ила).

5) Выделение концентрированных фенольных вод от условно-чистых в особую сеть с последующим направлением на утилизационную обесфеноливающую установку.

6) Использование фенольных отходов-маточников, промывных вод в производствах синтетических препаратов, для получения пластмасс и др.

7) Ликвидация фенольных вод путем использования их на тушение кокса или полукокса, испарение их в градирнях и т. д. при обязательном соблюдении санитарных норм концентрации фенолов в атмосферном воздухе.

8) Замена фенольных флотореагентов в процессе обогащения руды другими, менее вредными в санитарном отношении, флотореагентами.

9) Приемлемым с санитарной точки зрения, но дорогим по стоимости, является метод сжигания фенольных стоков с целью получения водяного пара для нужд производства. Поэтому этот способ применим лишь на небольших предприятиях газификации топлива.

Очистка фенольных сточных вод

Концентрированные фенольные сточные воды (с концентрацией более 2000 мг/л), полученные после проведения указанных выше мероприятий, должны быть направлены на обесфеноливание.

При дефеноляции на обесфеноливающих установках сточные воды должны быть освобождены от шлама, смолы, масел, сероводорода и аммиака.

От эффективности предварительной очистки сточных вод от масел, смол и взвешенных веществ зависит результат обесфеноливания сточных вод.

Сероводород и аммиак удаляются из сточных вод путем продувки углекислотой.

Выделение из сточных вод грубо взвешенных всплывающих и тонущих смол осуществляется в отстойниках вертикального и горизонтального типа.

Для расчета времени пребывания жидкости в отстойниках принимают скорость выпадения смоляных частиц в восходящем потоке — 0,2 мм/сек и в горизонтальных отстойниках — 2 мм/сек. Продолжительность отстоя — 2—4 часа. Всплывшие смолы и масла собирают с поверхности и направляют в маслосборники. Тяжелые смолы удаляют со дна при подогреве смолы паром через змеевики, расположенные в конической части отстойника. Эффект выделения грубо взвешенных смол составляет 80—90%. Более полное удаление масел и тонко диспергированных смол достигается путем последующей фильтрации через фильтры с различной загрузкой (коксовая мелочь, антрацитовая крошка, древесные опилки, кварцевый песок и др.). Наибольшее применение в практике получили фильтры Кенига. В этих фильтрах нижний конус заполняется грубой смолой, выше смолы располагаются металлические стружки, а затем кокс крупностью 8—15 мм. Сточная вода поступает в нижнюю часть конуса (скорость фильтрации 1,7 м/час). Очистка фильтра производится через каждые 4—8 дней пропариванием. Загрузку кокса меняют через каж-

дые 1—2 месяца. Кварцевые фильтры в процессе эксплуатации быстро засмоляются. Смола при регенерации удаляется неполностью, в связи с чем верхние слои песка приходится удалять и заменять свежими порциями.

Лучший эффект удаления смол достигается путем предварительной коагуляции стока сернокислым алюминием, сернокислым железом или известью.

Тем не менее, следует иметь в виду, что практически ни отстаивание, ни комбинация отстаивания с фильтрацией не обеспечивают необходимой эффективности удаления смол из сточных вод, что значительно затрудняет и в ряде случаев ухудшает процесс обесфеноливания.

Методы обесфеноливания

При наличии в сточных водах концентрации фенолов свыше 2 г/л для обесфеноливания в первую очередь должны быть применены регенеративные методы обесфеноливания. Применением их достигается извлечение ценного сырья и уменьшение загрязненности фенольных сточных вод. Обесфеноливающие установки в этом случае являются частью технологии производства.

К регенеративным методам относятся:

1) **Паровой (эвапорационный) метод Копперса,** заключающийся в отдувке летучих фенолов от воды острым паром в скрубберах и последующим поглощением фенолов из пара раствором щелочи, в процессе которого получается товарный продукт — фенолят натрия.

Указанный метод целесообразно применять в тех случаях, когда присутствующие в сточных водах фенолы представлены в основном летучими фенолами. Этот метод у нас применяется для обесфеноливания сточных вод коксохимических заводов.

Сточные воды после обесфеноливания паровым методом по теоретическим предпосылкам должны содержать 200—400 мг/л фенолов. Но практически, как показал опыт эксплуатации существующих обесфеноливающих установок, концентрация остаточных летучих фенолов составляет 400—600 мг/л, а в отдельных случаях и более. Нелетучие фенолы практически этим методом извлекаются в небольшом проценте.

2) **Экстракционный метод** широко распространен для очистки фенольных сточных вод в Западной Европе и США. В Советском Союзе этот метод применяется для обесфеноливания сточных вод газовых заводов и заводов производства жидкого топлива.

В качестве экстрагентов применяют органические растворители. Основными требованиями к выбору экстрагентов являются: избирательная способность к извлечению фенола, малая растворимость в воде и возможность регенерации без потерь. Из большого числа испытанных экстрагентов, благодаря более полной регенерации после извлечения фенолов, наибольшее распространение получили в практике бутиловый ацетат (называемый феносольваном), бензол, трикрезилфосфат, четыреххлористый углерод.

По расчетным данным эффект обесфеноливания по извлечению одноатомных фенолов при экстракции бутилацетатом составляет до 99,9%; остаточное количество фенолов должно быть при этом 20—50 мг/л. Наличие в фенольных водах жирных кислот и эмульгированных смол резко снижают эффект обесфеноливания.

Отечественный опыт эксплуатации экстракционных обесфеноливающих установок свидетельствует о том, что экстракция бутилацетатом не дает предполагаемых результатов. Так, при дефеноляции швелевых вод комбината искусственного топлива бутилацетатом вместо проектных 200 мг/л летучих фенолов, их фактическое содержание достигает до 1500 мг/л, а суммарное количество летучих фенолов и нелетучих достигает до 4 тыс. мг/л. На Щекинском газовом заводе после дефеноляции фенольного концентрата, получающегося в процессе газификации бурых углей, в сточной воде содержится 600 мг/л летучих и 1400 мг/л нелетучих фенолов.

Недостаточная эффективность обесфеноливания объясняется избыточным количеством смол и масел в воде, поступающей на экстракцию, вследствие несовершенства методов предварительного обессмоливания и неполного извлечения фенолов из бутилацетата в процессе отгонки.

3) **Известковый метод обесфеноливания** в литературе рекомендуется для обработки сточных вод газогенераторных станций, работающих на торфе и древесине, в фенольных водах которых содержится большое количество жирных кислот. Процесс обработки заключается в нейтрализации фенольной воды известью, отстаивании от взвеси и выпаривании под вакуумом в многоступенчатом испарителе. В итоге в конден-

сате содержатся фенолы в виде фенолята натрия, в остатке — связанные щелочью жирные кислоты (древесно-уксусный порошок, сырье для получения уксусной кислоты).

Проекты обесфеноливающих установок, в основе которых заложена указанная схема, до настоящего времени в эксплуатацию не введены.

4) **Сорбционный метод** не получил распространения в практике очистки сточных вод с высоким содержанием фенолов. Его применение целесообразно для обработки слабоконцентрированных фенольных стоков с постоянным составом и в качестве метода доочистки после дефеноляции.

В качестве сорбентов применяют: активированный уголь, торф, генераторную пыль и золу.

Активированный уголь признается лучшим сорбентом, благодаря возможности его десорбции. Сточная вода подается на угольные фильтры (размер зерен 1—2 мм) снизу вверх и отводится с поверхности фильтра. Уголь после насыщения его фенолами регенерируют бензолом в противотоке.

В настоящее время проводятся работы по испытанию твердых сорбентов-анионитов (марка НО), сульфоугля и др.

Биохимический микробный метод обесфеноливания сточных вод относится к **деструктивным методам.** Он основан на способности бактерий, культивируемых в фенольной среде, расщеплять фенолы при концентрации до 2-х г/л. Очистка сточных вод осуществляется после предварительного освобождения от смол, масел (по рекомендации автора до 100 мг/л) и механических примесей, в биологических окислителях (аэротенках), аэрируемых воздухом через фильтросы. Необходимо иметь два аэротенка, т. к. периодически каждый из них подвергается чистке. Для биохимического окисления к сточной воде добавляется раствор суперфосфата. Обогащение сточной воды микробами производится периодически из «питомника» микробов. Расчетный период аэрации составляет 20—22 часа. Практически для получения более эффективных результатов очистки этот период составляет 35—45 час. Взвешенные вещества, образующиеся за счет микробиальной взвеси и других примесей, отделяются от воды во вторичном отстойнике (с предварительным коагулированием) и направляются на иловые площадки.

Указанный метод с 1953 г. применяется на коксохимических заводах и газогенераторных станциях. На установках (Кадиевский, Ольховский, Череповецкий коксохимические за-

воды) достигается снижение летучих фенолов с 1,5—2 г/л до 2—50 мг/л. Остальные показатели очистки сточных вод не могут считаться удовлетворительными. Окисляемость сточных вод снижается с 2,5—4 мг/л до 300—500 мг/л O_2, $БПК_5$ с 3,5—4,0 г/л до 300—900 мг/л. Вода содержит большое количество взвешенных веществ за счет выноса бактериальной взвеси.

Совместная очистка фенольных сточных вод с бытовыми сточными водами на установках биохимического обесфеноливания с помощью фенолразрушающих бактерий не рекомендуется, поскольку присутствующие в бытовых водах углеводы тормозят процесс обесфеноливания. В практике совместная очистка указанных сточных вод на сооружениях такого типа не испытана.

Эксплуатация указанных сооружений сложна, степень очистки по содержанию органических веществ и взвешенных веществ в большинстве случаев не может удовлетворять условиям сброса сточных вод в водоемы. В связи с этим метод биохимического обесфеноливания с помощью фенолразрушающих культур может считаться целесообразным только в тех случаях, когда количество сточных вод невелико, концентрация фенола в них не превышает 2 г/л и, следовательно, утилизация фенолов нерентабельна с экономической точки зрения.

Перечисленные выше регенеративные методы обесфеноливания сточных вод не дают такой эффективности очистки сточных вод от фенолов, после которой практически возможен непосредственный сброс сточных вод в водоем с соблюдением в нем концентрации фенола 0,001 мг/л.

В результате применения деструктивного микробного метода очистки фенольных сточных вод содержание в очищенной воде взвешенных и органических веществ в большинстве случаев также не позволяют осуществить непосредственный сброс сточных вод в водоем.

Поэтому обесфеноленную воду следует подвергать доочистке, замыкать в оборот (особенно на газогенераторных станциях) или направлять на тушение кокса.

Использование сточных вод после обесфеноливающих установок для тушения кокса может быть допущено, если концентрация летучих фенолов в них не превышает 200 мг/л (эта концентрация принята в качестве ориентировочной и временной). Увеличение указанной концентрации может привести к загрязнению атмосферного воздуха и ухудшению условий

труда при разгрузке кокса. Во избежание загрязнения водоемов остаточными фенольными стоками после тушения кокса (стекающими с тушильной башни), в процессе тушения кокса должен быть оборудован замкнутый цикл, при котором стекающая вода собирается в отстойник и насосами вновь подается к основному потоку воды, идущей на тушение кокса.

Доочистка фенольных сточных вод

Доочистка фенольных сточных вод осуществляется биохимическим методом:

а) на полях фильтрации;

б) на искусственных окислителях.

Указанные методы могут применяться как в качестве самостоятельного метода очистки сточных вод, если в общем стоке предприятия количество фенола допускает эту очистку, или как метод доочистки после любого вида обесфеноливания в смеси фенольных вод с бытовыми, а в случае необходимости дополнительного разведения их условно чистыми водами до допустимой концентрации фенола и БПК.

При содержании фенолов до 30 мг/л в поступающей на очистные сооружения жидкости, очистка может производиться как на искусственных очистных сооружениях, так и на полях фильтрации, исходя из обычного расчета нагрузки на сооружения (для почвенного метода очистки максимальная нагрузка на 1 га в сутки не должна превышать 7,5 кг фенола).

При очистке фенольных сточных вод на полях фильтрации нагрузка на поля зависит от концентрации фенола и характера грунтов. Рекомендуемые по литературным данным соотношения следующие:

Характер грунтов	Максимально допустимое содержание фенолов в воде в мг/л	Суточная нагрузка на 1 га м³/сутки
Глинистые	25	300
Суглинистые	50	150
Супесчаные	75	100
Песчаные	100	75

Систематизированных данных об эффективности очистки фенольных сточных вод почвенным методом в настоящее время нет.

При очистке фенольных сточных вод на аэротенках период аэрации зависит от величины полной БПК сточной воды. $БПК_{20}$ смеси, поступающей в аэротенк сточной воды с хозяйственно-фекальными и условно-чистыми сточными водами, в среднем должна составлять 600 мг/л. Оптимальный период аэрации при этом должен составлять 12 часов. Содержание растворенного кислорода в аэротенке не должно быть менее 2 мг/л.

Соотношение бытовых и фенольных сточных вод может быть любым, при условии, чтобы БПК не превышало указанного значения, в противном случае требуется разведение стока условно чистой водой и искусственное добавление фосфорных и азотистых солей.

Опыт эксплуатации имеющихся у нас очистных сооружений указанного типа свидетельствует об их высокой эффективности — комбинат искусственного жидкого топлива, Щекинский газовый завод.

В связи с неудовлетворительным эффектом дефеноляции на этих предприятиях требуется многократное разведение фенольных сточных вод хозяйственно-фекальными и условно-чистыми водами.

В результате очистки концентрация летучих фенолов с 63—110 мг/л (средние величины) снижается до 0,2—1,0 мг/л, бромирующиеся вещества соответственно со 150—210 мг/л до 10—30 мг/л, БПК — с 250—520 мг/л до 20—35 мг/л.

При наличии на производстве генераторной золы и пыли контакт с ней фенольных сточных вод является дополнительным средством доочистки.

Фенольные сточные воды, поступающие в золопровод, либо непосредственно на золоотвал, дополнительно освобождаются от фенолов, в них снижается окисляемость. В ряде случаев сточные воды, которые после вторичных отстойников за счет наличия в них продуктов неполного окисления фенолов, интенсивно окрашены, в значительной степени теряют окраску.

Хороший эффект доочистки дает генераторная зола от газификации подмосковного бурого угля. Окраска очищенной воды резко снижается, количество фенола и органических веществ уменьшается примерно вдвое.

В зарубежной литературе в качестве метода доочистки сточных вод от фенолов упоминается метод перехлорирования. Работой, проведенной Всесоюзным научно-исследовательским институтом ВОДГЕО подтверждено, что при хлорировании

сточных вод нелетучие фенолы разрушаются в первую очередь. При небольшом содержании фенола — до 100 мг/л можно применять перехлорирование из расчета для летучих фенолов 1,25-кратное количество хлора по отношению к количеству фенола и для нелетучих фенолов 0,4-кратное. Эффект обесфеноливания в этих случаях достигает 97—98%.

В практике указанный метод не испытан.

Осуществление санитарными органами контроля за охраной водоемов от загрязнения фенолами

Среди общих вопросов контроля за санитарным состоянием водоемов, осуществляемого органами санитарного надзора, вопрос контроля в части охраны водоемов от загрязнения фенольными сточными водами занимает большое место.

Этот контроль осуществляется путем обследования водоема выше и ниже места сброса фенольных сточных вод, с целью выявления вредного влияния на санитарные условия жизни населения. Плановый надзор за эффективностью работы очистных сооружений должен проводиться предприятием, но периодический контроль должен быть организован органами санитарного надзора.

Контроль за санитарным состоянием водоемов слагается из:

а) непосредственного осмотра участков водоема ниже места сброса сточных вод (состояние прибрежной береговой полосы, наличие и характер растительности, поверхность водного зеркала и пр.);

б) опроса населения, использующего водоем для питьевых и хозяйственных нужд (наличие жалоб на запах в водопроводной воде и воде непосредственно из водоема, возможность использования водоема для купанья, полива огородов, водопоя скота). Указание населения о периодическом ухудшении качества воды может свидетельствовать о наличии залповых сбросов сточных вод при общем благополучном положении;

в) систематического лабораторного контроля путем отбора проб воды водоема.

Пробы воды на анализ должны отбираться ежемесячно в местах существующих или намечаемых на перспективу пунктов водопользования, находящихся ниже выпуска сточных вод, а также на 200 м выше сброса сточных вод данного производства.

Для анализа рекомендуется использовать усредненные пробы (среднесменные или среднесуточные, в зависимости от неравномерности спуска производственных сточных вод). Отбор проб следует производить на глубине 30 см от поверхно-

сти водного зеркала. На крупных водоемах следует отбирать пробы в трех точках — у берега, с которого производится сброс сточных вод, у противоположного берега и в середине сечения реки.

Заключение о качестве воды водоема дается на основании определения следующих показателей:

1) прозрачность воды (по шрифту);
2) запах (в натуральной воде и в хлорированной воде). Интенсивность запаха выражают в баллах и в величине разведения до порогового запаха;
3) окраска (ее характер, интенсивность в градусах цветности и величина разведения до пороговой окраски);
4) взвешенные вещества;
5) фенолы летучие (приложение № 2);
6) окисляемость;
7) $БПК_5$, $БПК_{20}$;
8) растворенный кислород;
9) активная реакция (PH);
10) азот аммонийный;
11) нитриты;
12) нитраты;
13) хлориды.

Оценка результатов анализа проводится в сравнении с результатами анализа воды из реки в створе, расположенном выше выпуска сточных вод.

Если результаты анализа в местах водопользования не удовлетворяют условиям сброса сточных вод в водоемы, предусмотренным Н 101-54, и концентрации фенола 0,001 мг/л, установленной Главной государственной санитарной инспекцией СССР, органы государственного санитарного надзора должны предъявить администрации предприятия, сбрасывающего недостаточно очищенные сточные воды в водоем, требования о выполнении дополнительных мероприятий, обеспечивающих такую степень очистки сточных вод, чтобы при сбросе их в водоем были соблюдены указанные санитарные нормативы.

Контроль за санитарным состоянием водоемов не может быть полным при отсутствии у санитарных органов данных об эффективности имеющихся на предприятиях сооружений по очистке сточных вод. Наблюдения за указанной эффективностью в основном должны быть организованы самим предприятием, но органы санитарного надзора не реже одного раза в квартал обязаны проводить контрольное обследование эффективности работы очистных сооружений в целом и основных звеньев этих сооружений.

С этой целью необходимо установить соответствие комплекса имеющихся очистных сооружений, их мощности и технической эффективности проектным решениям.

На предприятии должна быть специально разработанная и утвержденная руководством предприятия инструкция по эксплуатации очистных сооружений. Персонал, обслуживающий очистные сооружения, должен быть обучен.

Работа сооружений должна оцениваться, исходя из результатов непосредственного осмотра их на месте, ознакомления с журналами технического и лабораторного контроля, имеющимися на предприятиях.

При осуществлении контроля за работой отстойников проверяется:

а) фактическая загрузка сточной жидкостью (по показаниям регистрирующих приборов) и сравнение ее с проектной. При превышении этого количества сокращается время отстоя жидкости, ухудшается эффект отстоя, может иметь место вынос осадка;

б) глубина отложения осадка и толщина слоя всплывших смол и масел (не должна превышать принятых в проекте);

в) правильность работы распределительных лотков (они должны быть строго горизонтальными и не засоряться плавающими примесями);

г) лабораторное определение взвешенных веществ в сточных водах до и после отстойников и сравнение полученных данных с проектными. Определение проводится объемным методом (в цилиндрах Лисенко объемом на 0,5 и 1 л через 1—2 часа отстоя) или весовым методом (путем фильтрации определенного объема воды через бумажный взвешенный фильтр, подсушкой его с осадком при температуре 105°С и последующим взвешиванием).

Пробы воды отбираются среднесуточные или среднесменные. При смешении отдельных проб в общую, их следует тщательно перемешать. В случае непостоянного дебита сточных вод анализ производится из среднепропорциональной пробы.

Определение содержания в сточной воде смол и масел до и после масло-смолоотстойника производится весовым методом с предварительным выделением их экстракцией органическими растворителями (серным или петролейным эфиром, бензолом).

Фильтры должны быть правильно загружены и регенерация их должна проводиться регулярно, обеспечивая принятую проектом эффективность фильтрации.

Обесфеноливающие установки являются частью технологического оборудования предприятия и контроль за их эффек-

тивностью должен заключаться в сравнении полученной в воде, прошедшей обесфеноливание, концентрации фенола с той концентрацией, которая предусматривается проектом, как на основании данных заводских лабораторий, так и контрольных анализов, проводимых лабораториями санэпидстанций.

В процессе контроля за работой сооружений по биохимической очистке фенольных сточных вод на искусственных окислителях с активным илом или специальными фенолразрушающими бактериями, следует обращать внимание на основные моменты, обеспечивающие эффективность их работы:

а) соответствующее проекту количество сточных вод, освобождение сточных вод от смол и масел, удаление аммиака и сероводорода, эффективность обесфеноливания;

б) наличие надлежащего разведения для получения концентрации БПК (для первого вида сооружений) и фенола (для второго вида сооружений). Если по условиям технологии периодически поступает сток с более высокой концентрацией, необходимо наличие специальных емкостей для усреднения и разведения сточных вод;

в) равномерное и достаточное снабжение аэротенков воздухом по всей поверхности водного зеркала;

г) для оценки работы биологической станции проводятся следующие определения: температура воды, активная реакция (РН), запахи, окраска, фенолы — летучие (с паром) и в остатке от отгона фенолы нелетучие, окисляемость, азот аммонийный, нитриты, нитраты, $БПК_5$ и $БПК_{20}$.

Кроме того, для эффективной работы сооружений биохимической очистки фенольных вод с активным илом играет роль:

а) эффективность механической очистки бытовых сточных вод от взвешенных веществ, плавающих примесей, песка;

б) своевременное удаление циркулирующего возвратного ила из вторичных отстойников и недопущение выноса его с очищенной водой. Всплывание активного ила является следствием несвоевременного удаления из них избыточного ила и его длительного залеживания.

Время аэрации сточной жидкости, содержание активного ила и расхода воздуха на очистку зависят от целого ряда факторов: конструктивных особенностей установки, состава сточных вод и температурных условий. Все сооружения требуют постоянного технологического и эксплуатационного контроля.

Правильность эксплуатации аэротенков проверяют по следующим показателям:

1) Доза активного ила (по объему в % и по весу в г/л). Определение ила по объему проводится в цилиндрах на 100 мл через 1 час отстаивания. Определение по весу проводится фильтрованием 100 мл ила через высушенный фильтр, подсушкой при 105°С и последующим взвешиванием.

В аэротенках поддерживают дозу ила 15—30% по объему и 2—3 г/л по весу.

2) Растворенный в воде кислород.

Определение проводят в воде самого аэротенка в различных его частях, на выходе, а также во вторичном отстойнике. Минимальное количество растворенного в воде кислорода не должно быть ниже 2 мг/л.

Для эффективности работы установок, работающих на принципе биохимического разложения фенолов фенолразрушающими бактериями, играет роль:

а) постоянство температуры воды в аэротенке в пределах 25—30°;

б) поддержание в аэротенке постоянной концентрации микробов в пределах сотен миллионов в 1 мл;

в) добавление к сточной воде суперфосфата (0,5—1,0 кг на 1 м^3) обесфеноливаемой воды, в зависимости от концентрации в ней фенола.

В случае, если установлена неудовлетворительная эффективность работы очистных сооружений или их отдельных звеньев, администрации предприятия должны быть предъявлены требования об устранении причин, вызвавших такое положение.

Приложение № 1

САНИТАРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФЕНОЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Производство	Сырье	Удельный расход сточных вод в м³ на единицу сырья		Показатели анализа					
		грязные	условно-чистые	Реакция (pH)	Фенолы летучие г/л	Фенолы нелетучие г/л	Окисляемость (O_2) г/л	$БПК_5$ г/л	Взвешенные вещества г/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Газификация топлива (газогенераторные станции и газовые заводы)	кокс			7,5—8,5	0,3	—	0,3—10	—	—
	антрацит			4,1—5,8	0,3—1,8	—	5—10	—	—
	каменный уголь	0,1-1,2	1,5—3	8,7	2,3—3,2	1.1	6,3—23,2	4,2-4,6	до 0,1
	бурый уголь			7—9	0,5—6,0	0,4—1,5	1,2—23	3,7—8,4	0,4—1,5
	сланцы			5,4—5,6	0,6—1,2	2,9—3,2	7,8—8,1	4,6—5,8	до 0,03
	торф			5,6—8,5	1,2—5,0	—	10—36	10—20	0,1—1,5
	дерево			3,0—5,5	0,6—1,5	—	1,4—15	2,5—12	0,1—1,5
Коксование топлива (коксохимические з-ды)	каменный уголь	1,1	—	7,6—9,3	0,4—0,7	0,9—1,0	—	1,2—2,8	0,1—4,5
Получение жидкого топлива в процессе полукоксования	бурый уголь	—	—	8,8—10,0	3—8,3	4,5—15,5	9,6—10,2	3,7—5,0	—
	сланец	20	9,7	—	0,9—1,4	1,3—8,5	2,4—4.1	3,1—3,2	2,2—4,0
Сухая перегонка древесины	лиственные породы	0,3-0,5	16—20	3—4	0,2—0,6	—	3,1—6,8	5,9—10,9	—
Смолоперегонные з-ды	древесная смола	2	85	3—4	0,67—0,73	—	12,8	8,7	6,6—64,5
Получение древесно-уксусного порошка	дистиллят. „жижка"	38,4	1,2	5,8 -7,2	0,08—0,13	—	0,78	0,2—0,3	—
Получение канифоли и скипидара	сосновая смола „живица"	2,4	10,0	3—10	0,02—0,1	—	0,1—12,3	1,4—38,8	—
Фабрики кинопленки	азотно-кислое серебро, аммиак, фенол, ацетон и др.	1,6	—	7,5	0,04	—	0,12	0,7—0,8	0,15
Химико-фармацевтические заводы. Получение фенол-фталеина	фталевый ангидрид и карболовая кислота	12	—	3	25,0	—	43,4	54,4	—
Получение салициловой кислоты	фенолят натрия и углекислота	7	—	1—4	2—4	—	10—12,8	8,9—9,1	—
Получение салола	салициловая кислота, карболовая кислота	30	—	2—9	3—4,4	—	10,6-21,6	10,7—12,9	—
Шпалопропиточные з-ды	древесина креозот и др.	0,15	—	7,2—7,5	0,02—0,04	—	0,3—2,6	0,05—0,5	—
Заводы регенерации резины	резиновые изделия (изношенные)	1,8-2,5	—	5,2—6,8	0,13—0,25	—	3,8—9,7	10,0—13,0	1,0—11,4
Рудообогатительные фабрики	свинцово-цинковые руды, крезолы и др.	4—18	—	7—11	0,03	—	—	—	—

Примечание:

Почти все сточные воды имеют окраску, резкие специфические запахи и высокую температуру, в отдельных случаях до 70°С.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЕНОЛОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ И В ВОДОЕМЕ

Фенолы летучие (с паром)

К группе летучих фенолов относятся простейшие одноатомные фенолы — карболовая кислота, орто-мета-паракрезолы, ксиленолы и некоторые другие.

В сточных водах, в зависимости от содержания фенолов, определение их проводят иодометрическим или колориметрическим методами.

А. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Иодометрическое определение по Коппешару следует применять при содержании фенолов не менее 30 мг/л. Метод основан на реакции бромирования фенолов избытком брома и иодометрического определения, не вошедшего в реакцию и выделяемого из тетрабромфенола брома согласно уравнений:

$$C_6H_5OH + 4Br_2 = 4H + 4Br + C_6H_2Br_3OBr$$
$$C_6H_2Br_3OBr + 2J + H = C_6H_2Br_3OH + J_2 + Br$$

Определяя количество выделившегося свободного иода, вычисляют количество брома, вступившего в реакцию с фенолом.

Посторонние вещества, вступающие в реакцию с бромом, главным образом сернистые соединения, выделяются из воды медным купоросом в процессе предварительной обработки.

Реактивы:

1. Серная кислота, разбавленная (1 : 3).
2. Серная кислота 2,5 Н; разбавляют 5 мл H_2SO_4 пл. 1,84 в 95 мл дистиллированной воды.
3. Раствор сульфата меди — 10%; 10 г $CuSO_4 . 5H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды.
4. Раствор бромата калия — 0,1 Н; 1,67 г $KBrO_3$ растворяют в 1 л дистиллированной воды.
5. Раствор бромида калия; 6 г KBr растворяют в 1 л дистиллированной воды.
6. Раствор тиосульфата натрия, 0,05Н; 12,5 г $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды.
7. Раствор бихромата калия, 0,1Н; 4,9004 г перекристаллизованного и высушенного при 150° $K_2Cr_2O_7$ растворяют в 1 л дистиллированной воды; 0,01 Н раствор готовят из основного разбавлением точно в 10 раз.
8. Иодистый калий, кристаллический.

9. Раствор крахмала; 0,5 г растворимого крахмала разбалтывают в небольшом количестве дистиллированной воды и полученную смесь вливают в 100 мл кипящей дистиллированной воды, консервируют салициловой кислотой — 0,125 г на 100 мл раствора крахмала.

Титр раствора 0,01 Н тиосульфата определяют следующим образом: в колбу емкостью 250 мл всыпают 1 г иодистого калия (х. ч.), растворяют его в 2 мл дистиллированной воды, прибавляют 10 мл H_2SO_4 2,5 Н и 10 мл 0,01 Н бихромата калия, осторожно перемешивают, колбу покрывают часовым стеклом и дают постоять 5 минут в темном месте, затем разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и титруют выделившийся иод раствором 0,01 Н тиосульфата натрия до перехода цвета раствора в светложелтый, прибавляют 1 мл раствора крахмала и титруют до исчезновения синего окрашивания.

Ход определения:

К 10—100 мл испытуемой воды добавляют дистиллированную воду до объема 200 мл, прибавляют 10—50 мл раствора сульфата меди (реактив 3), подкисляют серной кислотой (реактив 1) до растворения могущего образоваться гидрата окиси меди и отгоняют большую часть воды. После охлаждения перегонной колбы к остатку приливают 200 мл дистиллированной воды и ведут перегонку в тот же приемник. Полноту отгона фенола проверяют добавлением в пробирку с дистиллятом диазо-смеси (см. ниже «Колориметрический метод определения фенолов»).

Отгонку фенолов можно проводить с подачей в дистилляционную колбу водяного пара (из колбы парообразователя). Этим приемом достигается непрерывная отгонка фенолов и для анализа концентрированных фенольных вод можно брать меньшие порции воды.

После перегонки дистиллят переносят в мерную колбу емкостью на 250—500 мл (в зависимости от его количества) и доливают до метки дистиллированной водой.

Бромирование фенолов и иодометрическое титрование осуществляют следующим образом: отбирают 25—50 мл полученного дистиллята, переносят в колбу с притертой пробкой емкостью 300—500 мл, прибавляют 25 мл раствора бромата калия (реактив 4) и 25 мл раствора бромида калия (реактив 5) и смесь хорошо встряхивают, затем добавляют 10 мл серной кислоты (реактив 1), закрывают пробкой, после 30 мин.

прибавляют 1 г иодистого калия, снова закрывают пробкой, и затем через 5 минут титруют выделившийся иод 0,05 Н раствором тиосульфата натрия. Одновременно определяют число мл тиосульфата, идущее на титрование взятого на определение пробы такого же количества бромидброматной смеси и серной кислоты с добавкой дистиллированной воды в объеме взятого фильтрата. Содержание фенола в мг/л в 1 л воды (х) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(b—a) \cdot K \cdot 0{,}784 \cdot v_2 \cdot 1000}{v \cdot v_1};$$

где: b — количество раствора тиосульфата, пошедшее на титрование бромид-броматной смеси в мл;
a — то же в испытуемой воде в мл;
K — поправочный коэффициент для пересчета данного раствора к точному 0,05 Н раствору;
v — объем сточной воды, взятой для анализа в мл;
v_1 — объем адекватной части дистиллята, взятой на бромирование в мл;
v_2 — объем дистиллята в мл;
0,784 — число мг фенола, эквивалентное 1 мл 0,05 Н раствора тиосульфата натрия.

При наличии в воде нефтепродуктов их удаляют экстрагированием петролейным или серным эфиром в сильно-щелочной среде, фенолы при этом переходят в феноляты. После отделения нефтепродуктов воду на содержание фенолов обрабатывают обычным способом (указано выше).

Для определения нелетучих с паром фенолов (многовалентных) — резорцин, пирокатехин и др. предварительная обработка воды заключается в отгоне летучих фенолов и других примесей в кислой среде без добавления медного купороса. Остаток после полного выделения летучих фенолов переносят в мерную колбу. Определение нелетучих фенолов при концентрации свыше 30 мг/л проводят иодометрически тем же способом, как и летучих фенолов.

При вычислении содержания в воде нелетучих фенолов коэффициент пересчета с 0,05 Н раствора тиосульфата на мг двувалентного фенола равняется 0,917.

Б. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ФЕНОЛА

(С ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯМИ)

Метод основан на способности фенолов в щелочной среде давать с диазосоединениями устойчивые окрашенные соеди-

нения — азокраски, с диазопаранитроанилином — красновато-желтого цвета и с диазотированной сульфаниловой кислотой — желтого цвета.

Метод позволяет определять в воде фенолы в количестве от 0,02 до 2 мг/л.

Колориметрическое определение с диазопаранитроанилином

Реактивы:

1. Раствор паранитроанилина; 0,69 г паранитроанилина растворяют в 65 мл 1 Н соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до 1 л.

2. Раствор азотистокислого натрия, 2%; 2 г $NaNO_2$ растворяют в 98 мл дистиллированной воды.

3. Диазотированный паранитроанилин; к 20 мл паранитроанилина прибавляют по каплям раствор азотистокислого натрия до обесцвечивания.

4. Серная кислота, разбавленная (1 : 3).

5. Раствор карбоната натрия 1 Н; 143,1 г $Na_2CO_3 . 10\ H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды.

6. Основной стандартный раствор фенола — 1 г чистого фенола растворяют в 1 л дистиллированной воды, 1 мл этого раствора содержат 1 мг фенола. Содержание фенола проверяют бромированием и иодометрическим титрованием. Для этого берут 5—10 мл раствора фенола и 50 мл бромид-броматной смеси и проводят иодометрическое титрование, как описано выше.

7. Рабочий стандартный раствор фенола приготовляют непосредственно перед употреблением; 10 мл основного раствора фенола доводят до 1 л дистиллированной водой; 1 мл этого раствора содержит 0,01 мг фенола.

Ход определения:

Для анализа берут 500 мл исследуемой воды, подкисляют 5 мл серной кислоты (1 : 3) и ведут отгонку до тех пор, пока все летучие с паром фенолы не будут отогнаны. Дистиллят доводят дистиллированной водой до определенного объема (в мерной колбе). Для определения фенолов отбирают адекватную его часть в мерные цилиндры на 100 мл, прибавляют 30 мл 1 Н раствора карбоната натрия (реактив 5) и оставляют стоять на 20 минут.

Одновременно приготовляют образцовые растворы фенола с содержанием от 0,01 до 0,1 мг фенола в 100 мл дистиллированной воды, прибавляют к ним по 30 мл раствора карбоната натрия и одновременно во все испытуемые и образцовые растворы вносят по 5 мл свежеприготовленного диазопаранитроанилина и колориметрируют в цилиндрах Генера. Количество фенола (x) в исследуемой воде в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{n \cdot a \cdot v_2 \cdot 1000}{b \cdot v \cdot v_1},$$

где: n — количество фенола в стандартном образце в мг;
a — высота столба жидкости в цилиндре со стандартным раствором в см;
b — высота столба жидкости в исследуемом образце воды в см;
v — количество воды, взятой для анализа в мл;
v_1 — количество отгона, взятое для определения в мл;
v_2 — общее количество отгона в мл.

Колориметрическое определение с диазотированной сульфаниловой кислотой

Реактивы:

1. Раствор сульфаниловой кислоты; 1,91 г перекристаллизованной сульфаниловой кислоты растворяют в 250 мл дистиллированной воды.
2. Раствор азотистокислого натрия; 0,85 г х. ч. $NaNO_2$ растворяют в 250 мл дистиллированной воды.
3. Серная кислота, разбавленная (1 : 3).
4. Диазотированная сульфаниловая кислота; смешивают при охлаждении 5 объемов раствора сульфаниловой кислоты (реактив 1) с 1 объемом раствора серной кислоты (реактив 3) и 5-ю объемами раствора азотистокислого натрия (реактив 2).
5. Раствор едкого натрия 10%; 10 г NaOH растворяют в 90 мл дистиллированной воды.
6. Стандартные растворы фенола. Приготовление указано выше.

Ход определения:

500 мл испытуемой воды помещают в перегонную колбу и отгоняют фенолы как описано на стр. 23. Из отгона, помещенного в мерную колбу, отбирают адекватную его часть в цилиндр на 100 мл, в других цилиндрах на 100 мл подготовляют шкалу стандартов с содержанием фенолов от 0,01 до 0,1 мг в 100 мл дистиллированной воды. Вводят в каждый цилиндр по 2,5 мл свежеприготовленной диазотированной

сульфаниловой кислоты и 2,5 мл 10% раствора щелочи, выдерживают пробы 5 минут и колориметрируют в цилиндрах Генера.

Расчет содержания фенолов такой же, как и на стр. 24.

При определении фенолов указанными колориметрическими методами оттенки от окрасок в испытуемой воде не всегда совпадают с образцовым раствором карболовой кислоты из-за наличия в сточных водах летучих с паром гомологов фенола.

В таких случаях рекомендуется на очистных станциях приготовлять стандартный раствор на отгоне из фенольной сточной воды, количество летучих фенолов в которой необходимо предварительно определить в отгоне по методу Коппешара.

В воде водоемов определение летучих (с паром) фенолов может проводиться одним из вышеописанных колориметрических методов.

Фенолы в воде могут подвергаться химическому и биохимическому окислению, в виде фенолята натрия фенолы сохраняются более длительное время. Пробы воды, не подвергшиеся анализу в течение первых 4-х часов с момента взятия пробы, должны консервироваться 10% раствором едкого натра до щелочной реакции pH-10 (по универсальному индикатору).

Качественная проба на образование хлорфенольного запаха основана на способности летучих фенолов образовывать сильно пахнущие вещества (хлорфенолы) при хлорировании.

Определение: в колбу на 250 мл с притертой пробкой и широким горлом вносят 100 мл испытуемой воды, прибавляют хлорной воды из расчета 0,5 мг хлора на 1 л, хорошо перебалтывают и после 30-минутного контакта определяют наличие запаха на холоду и при нагревании.

Появление в воде специфического аптечного запаха указывает на присутствие хлорфенольных соединений, этим способом возможно обнаружить в водоеме фенолы в концентрации до 0,01 мг/л (до 0,001 мг/л при преобладании в смеси фенолов крезолов).

Приложение № 3

ЛИТЕРАТУРА

1. **Агафошин Н. П.** Современное состояние вопроса обесфеноливания сточных вод. Водоснабжение и санитарная техника, № 5, 1938 г.

2. **Анисимов А. Н.** Опыт использования фенольных вод сланцевой промышленности в чашах газогенераторов. Производственные сточные воды, вып. IV, Медгиз, 1948 г.

3. **Аронов С. Т., Кустов Б. И.** Очистка фенольных сточных вод. Водоснабжение и санитарная техника, № 2, 1937 г.

4. **Базякина Н. А.** Полная очистка в аэротенках концентрированных фенольных вод от пиролиза каменного угля. Информационные материалы № 9. Изд. ВНИИ ВОДГЕО, 1956 г.

5. **Базякина Н. А.** Биохимическое окисление фенола. Водоснабжение и санитарная техника, № 6, 1940 г.

6. **Васильев А. И.** Ликвидация сброса сточных вод газогенераторных станций путем обессоливания воды газоохладительного цикла. Производственные сточные воды, вып. IV, 1954 г.

7. **Воробьев Е. В.** Результаты работы сооружений по биологической очистке фенольных сточных вод (материалы совещания по вопросам очистки сточных вод), Москва, 1957 г.

8. **Гойрах И. М., Пинягин Н. Б.** Химия и технология жидкого топлива, Гостоптехиздат, 1950 г.

9. **Гордон Л. В., Фефилов В. В., Скворцов С. О., Отоманчуков Г. Д.** Технология лесохимических производств, Гослесбумиздат, 1953 г.

10. **Драчев С. М., Бруевич С. В., Скопинцев Б. А., Голубева М. Т.** Методы химического и бактериологического анализа воды. Медгиз, 1953 г.

11. **Егорова А. А.** Некоторые данные о физиологии бактерий, разрушающих фенол при высоких температурах. Микробиология, вып. 6, 1947 г.

12. **Жуков А. И., Монгайт И. Л.** Предприятия термической переработки твердого топлива (фенольные сточные воды). Производственные сточные воды, вып. 1, Медгиз, 1948 г.

13. **Жуков А. И.** Промышленные сточные воды и их обработка. Стройиздат, 1948 г.

14. **Жуков А. И.** Фабрики кинопленки. Производственные сточные воды. Вып. III, Медгиз, 1952 г.

15. **Жуков А. И.** Рудообогатительные фабрики. Производственные сточные воды, вып. III, 1952 г.

16. Инструктивно-методические указания по приемке сооружений для очистки и обезвреживания промышленных и хозяйственно-фекальных сточных вод, 1953 г.

17. Инструкция по эксплуатации сооружений для очистки сточных вод предприятий черной металлургии. Москва, 1951 г.

18. **Ициксон Б. З.** Очистка газогенераторных сточных вод методом известкования. Производственные сточные воды. Выпуск II, 1950 г.

19. **Кабакова Л. Ф.** Биологическая очистка фенольных сточных вод. Водоснабжение и санитарная техника, № 3, 1937 г.

20. **Калабина М. М., Роговская Л. И.** Распад фенола под влиянием микроорганизмов. Госстройиздат, 1934 г.

21. **Калабина М. М.** Предельно-допустимые концентрации фенола в водоемах. Санитарная охрана водоемов от загрязнения промышленными сточными водами, Медгиз, 1954 г.

22. **Калабина М. М.** Современное состояние биохимической очистки промышленных сточных вод. Сборник «Очистка промышленных сточных вод», Москва, 1957 г.

23. **Калабина М. М., Конобеев С. И., Роговская Ц. И. Рыбникова А. И.** Сточные воды сухой перегонки дерева лиственных пород (бука), их влияние на водоем и методы обработки. Информационные материалы, № 4, изд. ВНИИ ВОДГЕО, 1955 г.

24. **Кононова Е. Ф.** Предприятия химико-фармацевтической промышленности. Производственные сточные воды, выпуск III, 1952 г.

25. **Кононова Е. Ф.** Влияние сточных вод лесохимических заводов на санитарное состояние водоемов. Тезисы доклада на Всесоюзной конференции по вопросам гигиены воздуха, гигиены воды и санитарной бактериологии. Москва, 1955 г.

26. **Кононова Е. Ф., Кабанов Н. М., Лысогорова И. К.** Санитарная эффективность работы сооружений для очистки фенольных сточных вод. Аннотация научных работ АМН СССР за 1955 г., книга 2, Медгиз, 1956 г.

27. **Костовецкий Я. И.** Сравнительная оценка применяемых на Украине методов очистки сточных вод коксохимических заводов. Тезисы доклада на Всесоюзной конференции по вопросам гигиены воздуха, гигиены воды и санитарной бактериологии. Москва, 1955 г.

28. **Квитницкая Н. Н., Локшина С. С., Костовецкий Я. И.** Гигиеническая оценка эффективности работы биохомических установок по очистке фенольных сточных вод микробным методом. Рукопись. Украинский институт коммунальной гигиены, 1955 г.

29. **Ланина М. И.** Очистка сточных вод коксохимических заводов от смол. Производственные сточные воды, выпуск II, 1950 г.

30. **Клюнков В. В., Роговская Ц. И., Шнеерсон Л. И.** К вопросу обесфеноливания сточных вод коксохимических заводов путем применения чистых культур фенолразрушающих микробов. Гигиена и санитария, № 7, 1954 г.

31. **Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И.** Методы химического анализа производственных сточных вод, ВНИИ ВОДГЕО, Москва, 1953 г.

32. **Лапшин М. И., Строганов С. Н.** Химия и микробиология питьевых и сточных вод, Гостехиздат, 1938 г.

33. **Милованов Л. В.** Указания по использованию золы и шлака для очистки сточных вод. Издание ВНИИ ВОДГЕО, 1950 г.

34. **Несмеянов С. А.** Феносольвановый метод извлечения фенола из сточных вод. Санитария и гигиена, № 7, 1947 г.

35. **Несмеянов С. А.** Санитарный надзор за работой сооружений для обезвреживания сточных вод. Санитарно-эпидемиологическая станция, часть II. Предупредительный и текущий санитарный надзор, Медгиз, 1953 г.

36. **Несмеянова М. С.** Заводы регенерации резины. Производственные сточные воды, выпуск III, 1952 г.

37. **Несмеянова М. С.** О предельно допустимых концентрациях фенолов в водоемах. Гигиена и санитария, № 7, 1953 г.

38. **Путилина Н. Т.** Обесфеноливание сточных вод коксохимических заводов путем применения чистых культур фенолразрушающих микробов. Гигиена и санитария, № 12, 1952 г.

39. **Рыбникова А. И., Панова В. А.** Очистка сточных вод от фенолов методом перехлорирования. Очистка промышленных сточных вод. Москва, 1957 г.

40. **Светлакова М. Н.** Влияние различных фенолов на органолептические свойства воды при обеззараживании ее хлором. Гигиена и санитария, № 2, 1955 г.

41. **Строганов С. Н., Корольков К. Н.** Биологическая очистка сточных вод. ОНТИ, 1934 г.

42. **Сумароков Б. П.** Очистка производственных сточных вод лесохимических заводов. Очистка промышленных сточных вод, Москва, 1957 г.

43. **Телегин И. М., Волгин В. В.** Использование сточных вод газогенераторных станций, работающих на торфе и буром угле. Производственные сточные воды, выпуск IV, 1954 г.

44. **Турский Ю. И.** Очистка сточных вод, получающихся при процессах термической переработки твердого топлива. Очистка производственных сточных вод, Москва, 1957 г.

45. **Углов В. А.** К вопросу об очистке фенольных сточных вод. Гигиена и эпидемиология, № 5, 1930 г.

46. Указания о проведении работы по изучению эффективности сооружений для очистки сточных вод, 1955 г.

47. **Филиппов И. В.** Очистка и устранение подсмольных вод полукоксования угля. Производственные сточные воды. Выпуск IV, 1954 г.

48. **Фихман А. Н.** Шпалопропиточные заводы (работающие на маслянистых антисептиках). Производственные сточные воды. Выпуск III, 1952 г.

49. **Хаскин С. А.** Очистка фенольных сточных вод по методу экстракции фенолов трикрезилфосфатом и регенерация экстрагента щелочью. Производственные сточные воды. Выпуск II, 1950 г.

50. **Черкинский С. Н.** Санитарные условия спуска сточных вод в водоемы. Изд. Мин. комм. хоз. РСФСР, 1951 г.

51. **Шабалин А. Ф.** Очистка сточных вод предприятий черной металлургии, Металлургиздат, 1953 г.

52. **Шабалин А. Ф.** Водоснабжение и очистка сточных вод в Германской демократической республике (отчет по командировке в мае—июне 1956 г.).

53. **Щеголев К. В.** Об использовании шлака и золы для очистки промышленных сточных вод. Гигиена и санитария, № 7, 1952 г.

54. **Юргенсон И. А.** Санитарная охрана источников водоснабжения от загрязнения сточными водами сланцехимической промышленности (диссертация, Таллин, 1955 г.).

gost.e-ecolog.ru

Зак. 259 Типография Министерства здравоохранения СССР **Тир. 3000**