

PÕLEVKIVITÖÖSTUSE REOVETE DEFENOLEERIMISEST AURUTUSMEETODIL

I. VELDRE,

bioloogiakandidaat

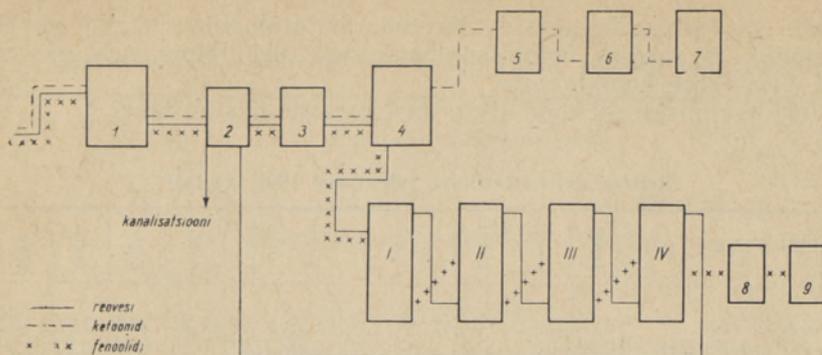
I. MAASIK

Käesolevas artiklis antakse sanitaar-hügieeniline hinnang Põlevkivi-tööstuse „Kiviõli” reovete defenoleerimismeetodile.

„Kiviõli” tööstuse defenoleerimistsehh anti ekspluatatsioonile 1959. aastal. Sinna juhitakse tunnelahjude, generaatori-, gaasbensiiini- ja bensiiini-tsehhi reoveed ning puhastatakse fenoolidest ja ketoonidest. Ulaneni ja Livšitsi [2] andmeil sisaldavad need veed $8,7 \text{ kg/m}^3$ fenooli (neist $1,2 \text{ kg/m}^3$ lenduvaid), $2,5 \text{ kg/m}^3$ ketoone, orgaanilisi happeid ja aluseid. Reovee lenduvad fenoolid koosnevad fenoolist ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), kresoolidest ja ksüleenoolidest, mittelenduvad peamiselt difenoolidest, millest on eraldatud ja identifitseeritud mõned dimetüülresortsiiinid [2].

Utteevee puhastamist defenoleerimistsehhis näitab esitatud skeem. Reoveed kogutakse 3000 m^3 mahuga tanki, kus toimub õlide settimine: kerge õli eraldub vee pinnalt, raske põhjast. Õli pumbatakse perioodiliselt generaatoritsehhi kütteks. Vesi juhitakse pärast settimist õli edasiseks eraldamiseks kvartsilfiltritesse. Neid on tsehhis kaks ja nad töötavad vaheldumisi: neli tundi filtreerub vesi ja neli tundi pestakse filtrit sooja veega (vastupidises suunas). Kvartsilfiltrist suunatakse reovesi läbi soojusvahetajate ammutuskoloni. Üldse läbib vesi kaheksa soojusvahetajat, mille jooksul tema temperatuur tõuseb $85\text{--}90^\circ \text{C}$ -ni. Ammutuskoloni all on küttekambr, mis tõstab koloni temperatuuri $90\text{--}95^\circ \text{C}$ -ni. Koloni juhitakse altpoolt auru, millega puhutakse välja ketoonid. Veeauruga eraldunud ketoonid (ca 5% reovee hulgast) kondenseeruvad kondensaatoris ja suunatakse kontsentreerimiskoloni, mille temperatuur on $66\text{--}70^\circ$. Ka sinna juhitakse altpoolt auru. Kontsentreerimiskoloni tipust juhitakse ketoonid eralduskoloni, kus nad jagunevad kergeteks ja rasketeks. Ketoonidega läheb kaasa osa lenduvaid fenooli, orgaanilisi happeid ja aluseid. Kontsentreerimiskoloni põhjajääk läheb tagasi 3000 m^3 mahuga tanki ja sealt uuesti tsükklisse. Toorketoonid rafineeritakse, eraldi töödeldakse kerged (atsetoon, osalt ka metüületüülketoon) ja rasked ketoonid (metüületüülketoon, dimetüülketoon ja kõrgemad ketoonid). Pärast rafineerimist suunatakse ketoonid lattu. Nii kergeid kui ka raskeid ketoonifraktsioone kasutatakse rahvamajanduses lakilahustajaina.

Ammutuskoloni jäägist eraldunud fenoolid juhitakse läbi soojusvahetajate, kus nende temperatuur langeb alla 90° , esimesse aurutusaparaati. Sinna antakse ka kütet, toimub fenoolide kontsentreerimine ja veeauru eraldumine. Fenoolide aurutamine jätkub teises, kolmandas ja neljandas



1 — 3000 m³ mahuga tank, 2 — kvartsiltrid, 3 — soojusvahetajad, 4 — ammutuskolonn, 5 — kondensaator, 6 — kontsentratsioonikolonn, 7 — eralduskolonn, I—IV aurutusaparaadid, 8 — vaakuumkoguja, 9 — tsistern.

aurutusaparaadis, kusjuures eelnevas aparaadis eraldunud veeaur kasutatakse järgneva kütteks. Esimesed kolm aurutusaparaati töötavad rõhu all, neljandas on vaakuum. Neljanda aurutusaparaadi kontsentraat, mis sisaldab 280—330 g/l fenoole, kogutakse vaakuumkogujasse ja pumbatakse sealt tsisterni, kust ta autoga viiakse Kohtla-Järvele edasiseks töötlemiseks. V. I. Lenini nimelises Põlevkivitöötlemise Kombinaadis Kohtla-Järvel saadakse nende fenoolide ekstraheerimisel butüülatsetaadiga difeenoolid, mida kasutatakse nahatööstuses parkainetena.

Defenoleeritud vesi koos teiste aurukondensaatidega läheb kvartsiltrite pesemiseks ja juhitakse sealt kanalisatsiooni.

Eesti Eksperimentaalse ja Kliinilise Meditsiini Instituudi töötajad uurisid 1962. aastal eri aastaagadel „Kiviõli” põlevkivitööstuse defenoleerimistehhi tööd. Kuna selgus, et aastaajad defenoleerimisprotsessi efektiivsust ei mõjutanud ja eri uurimisperioodidel saadud andmed üksteisest oluliselt ei erinenud, esitatakse tabelites 1 ja 3 ainult ühe perioodi andmed.

Fenoolide sisaldus reovees 1962. a. juunis

Tabel 1

Aeg	Sissevoolavas vees			Väljavoolavas vees		
	fenoolide üldhulk, mg/l	lenduvaid fenoole, mg/l	lenduvaid fenoole, %	fenoolide üldhulk, mg/l	lenduvaid fenoole, mg/l	lenduvaid fenoole, %
21. juuni	15 088	689,9	4,6	879,6	105,8	12,0
22. „	13 300	595,8	4,5	791,2	84,8	10,2
23. „	15 502	721,3	4,7	—	—	—
25. „	14 181	689,9	4,9	833,5	103,5	12,4
26. „	14 941	595,8	4,0	627,4	109,8	17,5

Tabelist selgub, et defenoleerimise tulemusena väheneb fenoolide üldhulk reoveses tunduvalt ja seda peamiselt mittelenduvate fenoolide arvel: enne defenoleerimist esineb lenduvaid fenoole keskmiselt 4,5%, peale defenoleerimist aga ca 13%. Seadme üheks puuduseks ongi see, et ta ei püüa kinni kõiki lenduvaid (üheaatomilisi) fenoole, sest need keevad madalal temperatuuril ja lenduvad koos veeauruga. Teiseks puuduseks on tsehhi väike läbilaskevõime (6—7 m³ tunnis). „Kiviõli” tööstuse reovee hulk projekti järgi on aga 25 m³/t. Niisiis tuleb osa vett suunata puhas-

tamatult äravoolukollektorisse. Meetodi majanduslikku efekti vähendab see asjaolu, et saadud fenoolikontsentrati tuleb täiendavalt ekstraheerida Kohtla-Järve kombinaadis.

Defenoleerimistsehhi tööd 1961. aastal iseloomustab tabel 2.

Reovee defenoleerimise tulemused 1961. aastal*

Tabel 2

Fenoolide üldhulk, g/l	Jaan.	Veebr.	Märts	Apr.	Mai	Juuni	Juuli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dets.
Sissevoolavas vees	13,00	13,67	15,20	12,97	12,02	11,59	12,00	11,31	12,96	12,61	13,35	13,98
Vees peale defenoleerimist	0,55	0,33	0,58	1,26	1,07	0,28	0,98	0,56	0,16	0,23	0,26	1,57
Fenoolide eraldus, %	96	98	97	91	92	98	92	96	99	99	98	89

* Põlevkivitööstuse „Kiviõli” keemialaboratooriumi andmed.

Tabelist ilmneb, et „Kiviõli” tööstuse defenoleerimistsehhi puhastus-efekt 1961. aastal kõikus 88—99%. Kohtla-Järve kombinaadis, kus fenoolid eraldati butüülatsetaadiga ekstraheerides, oli kõikumine 91—95% [1]. Siit järeldub, et „Kiviõli” tööstuse defenoleerimistsehhi töö on küllalt efektiivne.

Defenoleerimistsehhi töö iseloomustus 1962. a. juunis

Tabel 3

Reovee analüüsi tulemused, mg/l						
Enne defenoleerimist				Pärast defenoleerimist		
	Mini- maalne	Maksi- maalne	Keskmine	Mini- maalne	Maksi- maalne	Keskmine
Värvus	kollakashall			roosakas kuni punakas		
Värvusekünnis	10	12	11,2	25	45	39
Lõhn	5 p	> 5 p	> 5 p	2 p	3 p	2,5 p
Lõhnakünnis	10 000	20 000	18 000	400	450	420
pH	4,5	4,8	4,6	6,5	7,2	6,8
NH ₄	840	1260	1104	42	96	81
NO ₂	0	0	0	värvus segab		
Hapendumus	16 968	19 140	17 836	832,2	1195	971
BHT ₅	12 294,4	21 300	15 836,6	371,1	491,8	440,7
Tõrv	20	40	32	jäljed	20	12
Fenoolid						
üldhulk	13 300	15 502	14 602,4	627,4	879,6	782,9
lenduvad	595,8	817,0	738,1	44,2	144,4	89,5
Ketoonid	2303,1	2864,4	2539,2	38,7	387,1	143,2

Tabel 3 näitab, et reovee puhastamisega langevad tunduvalt ketoone hulk, hapendumus ja biokeemiline hapniku tarvidus (BHT), nõrgeneb reovee lõhn ning vähenevad ammoniaagi- ja tõrvisisaldus. Puhastamise tagajärjel paranevad reovee sanitaarsed näitajad, kuid reovee lõplikuks vabastamiseks fenoolidest on vaja bioloogilist järelpuhastust.

Defenoleerimistsehhi tööd iseloomustab „Kiviõli» tööstuse üldkollektori reovee analüüside võrdlus enne ja pärast tsehhi eksploatatsiooni andmist (vt. tab. 4).

Tabelist selgub, et defenoleerimine vähendas üldkollektoris fenoolide sisaldust keskmiselt 4-kordselt, hapendumust 8-kordselt ja BHT umbes 13-kordselt.

Põlevkivitööstuse «Kiviõli» üldkollektori reovee analüüsi tulemused

Tabel 4

	Enne defenoleerimistsehi käikulaskmist			Pärast defenoleerimistsehi käikulaskmist
	Minimaalne	Maksimaalne	Keskmine	Keskmine
Värvus	hallikaspruun			hallikaskollane
	põlevkiviproduktide lõhn			
Lõhn, pallides	5	5	5	3
Läbipaistvus, cm	5	6	5,1	2,3
Ammoniaak, mg/l	725	800	790	22,5
Hapendumus, mg/l	2260	2520	2420	279,5
BHT ₅ *, mg/l	4860	6570	5680	434,0
Fenoolide üldhulk, mg/l	1830	2030	1930	494,9
Lenduvaid fenoolide, mg/l	700	750	730	105,1

* Indeks näitab hapniku ärakasutamise aega ööpäevades.

Defenoleerimistsehi juhitava ja sealt väljuva vee toksilisust uuriti veorganismidel (tab. 5) ning püsisoojastel loomadel (valged hiired).

Reovee toime veorganismidesse

Tabel 5

Reovesi	Katseobjekt	Katseloomadele ohutud kontsentratsioonid*			Katseloomadele surmavad kontsentratsioonid**		
		Reovee lahjendus	Fenoolide üldhulk, mg/l	Lenduvaid fenoolide, mg/l	Reovee lahjendus	Fenoolide üldhulk, mg/l	Lenduvaid fenoolide, mg/l
Enne defenoleerimist	Vesikirbud	0,5:1000	6,18	0,25	1:1000	12,36	0,50
Pärast defenoleerimist	„	10:1000	3,7	0,48	75:1000	27,75	3,61
Enne defenoleerimist	Gupid	1:1000	12,4	0,50	5:1000	61,8	2,1
Pärast defenoleerimist	„	50:1000	18,5	2,4	100:1000	37,0	4,81

* Kõik katseobjektid jäid elama katse lõpuni (7 päeva).

** Gupid surid 24 tunni, vesikirbud 3—4 päeva jooksul.

Tabelist 5 selgub, et enne defenoleerimist on vesi tunduvalt toksilisem kui pärast. See on täiesti arusaadav, sest enne puhastamist sisaldab vesi 30—100-kordselt rohkem fenoolide. Tuleb aga märkida, et lenduvad fenoolid mõjuvad võrdsetes kontsentratsioonides enne defenoleerimist toksilisemalt kui pärast. Nii näiteks on vesikirpudele surmav reostatuse piirväärtus defenoleerimistsehi sissevoolavas vees 0,25 ja 0,50 mg/l vahel, väljavoolavas vees aga 0,48 ja 3,61 mg/l vahel; guppide puhul on vastavad näitajad 0,5—2,1 mg/l ja 2,4—4,8 mg/l.

Nähtavasti tuleb seda seletada teiste mürgiste ainete (näit. mittelenduvate fenoolide, ketoonide jt.) esinemisega defenoleerimistsehi sissevoolavas vees. Seda kinnitavad ka I. Veldre [1] varasemad uurimused.

Reovee toimet valgetesse hiirtesse uuriti kroonilises katses, mis viidi läbi kahes seerias.

I seerias oli 5 rühma, igas 20 hiirt. Nelja kuu jooksul joodeti esimese rühma (kontrollrühm) hiirtele tavalist kraanivett, teisele rühmale defenoleerimistsehhi sissevoolavat vett lahjenduses 5:1000, kolmanda rühma hiirtele sama vett lahjenduses 10:1000, neljanda rühma loomadele tsehhist väljavoolavat vett lahjenduses 10:1000 ja viiendale rühmale sama vett lahjenduses 50:1000. Katse vältel jälgiti pidevalt loomade käitumist. Katse algul ja edaspidi iga 10 päeva järel kaaluti hiiri. Pärast nelja kuu möödumist täheldati kõikidel hiirtel kaaluiivet (keskmiselt 7,8—11,2 g), loomad olid erksad ning katserühmad ei erinenud oma käitumiselt kontrollrühmast. Vastupidavuskatsetes (ronimine rippuvatel keppidel) olid katserühmade hiired isegi mõnevõrra vastupidavamad kui kontrollrühm.

Et I katseseeria nelja kuu jooksul ei selgitanud reovee toksilisust, korraldati II seeria katsed, kus kuue kuu vältel manustati reovett juba tugevamates kontsentratsioonides. Selles seerias oli 4 rühma, igas samuti 20 hiirt: kontrollrühm, defenoleerimistsehhi sissevoolavat vett lahjenduses 50:1000 ja 100:1000 joonud ning tsehhist väljavoolavat vett lahjenduses 150:1000 saanud loomad.

Ka II seerias ei erinenud katseloomad väliselt millegagi kontrollist. Kaaluiived olid kontrollrühmas kõige väiksemad (keskmiselt 7,3 g). Suurimad iived olid väljavoolavat vett joonud hiirtel (keskmiselt 15 g). Pärast kuue kuu möödumist tehti jällegi vastupidavuskatsed: ronimine koormusega (ca 7% hiire kaalust), ujumine koormusega (vt. tab. 6).

Hiirte vastupidavuskatsete tulemused

Tabel 6

Katse- rühm	Fenoolide sisaldus vees, mg/l		Keskmine kaaluive, g	Ronimise kestus			Ujumise kestus
	Üld- hulk	Len- du- vaid fe- noole		I katse	II katse	III katse	
Kontroll	0	0	7,3	2 min. 47 sek.	2 min. 01 sek.	2 min. 20 sek.	28 min. 09 sek.
V _{150:1000}	55,5	7,2	15,0	10 „ 15 „	9 „ 05 „	9 „ 30 „	2 t. 51 „ 20 „
S _{50:1000}	618,0	25	11,8	5 „ 09 „	8 „ 03 „	12 „ 21 „	39 „ 25 „
S _{100:1000}	1236,0	50	10,1	10 „ 10 „	11 „ 01 „	10 „ 04 „	24 „ 15 „

V — väljavoolav vesi, S — sissevoolav vesi.

Tabelist selgub, et ronimiskatsetes pidasid kontrollrühma hiired kõige vähem vastu: nende keskmine ronimisaeg oli kõige lühem. Et ronimiskatsetes ei anna alati ilmekaid tulemusi (üks ja sama hiir võib ronida mõnest sekundist 10—15 minutini), siis tehti täiendavalt ka ujumiskatsed. Viimased on näitlikumad, sest seal pingutab iga loom end maksimaalselt, et mitte uppuda. Ujumiskatsetes osutus sissevoolavat vett tugevamas kontsentratsioonis (S_{100:1000}) joonud rühm kontrollist vähem vastupidavaks, kuna sissevoolavat vett nõrgemas kontsentratsioonis (S_{50:1000}) ja väljavoolavat vett saanud rühmad olid tunduvalt vastupidavamad. Katse põhjal võib oletada, et põlevkivifenoolid nõrkades kontsentratsioonides ei toimi toksiliselt, tugevad kontsentratsioonid aga nõrgendavad organismi vastupanuvõimet.

Katseloomad lahati pärast surmamist. Lahangumaterjalide analüüsimisel konsulteeriti meditsiinikandidaat H. Turuga. Makroskoopilise leiuna täheldati katseloomade maksas düstroofiale iseloomulikke muutusi ning osal põrnas folliikulite suurenemist, mida ei leitud kontrollloomade lahkamisel. Teistes siseelundites makroskoopiliselt patoloogilisi muutusi ei sedastatud.

Siseorganite (süda, kopsud, maks, põrn, neerud) kaalukoefitsientide määramisel ja andmete variatsioonstatistilisel töötlemisel selgus, et katserühmades oli maks suurenenud, võrreldes kontrollrühmaga, kusjuures maksa suurenemine toimus seoses manustatava fenoolikontsentratsiooni suurenemisega. Muutus maksas ja maksa kaalu suurenemist katserühmades põhjustab arvatavasti fenooli toime organismisse.

Järeldused

Reovete defenoleerimine aurutusmeetodil on efektiivne, eriti mittelenduvate fenoolide osas.

Katsed veeorganismidega näitasid, et reovete defenoleerimine vähendab nende toksilisust tunduvalt.

Kroonilised katsed valgete hiirtega näitasid, et väikesed fenoolikontsentratsioonid ei mõjunud antud katsetingimustes katseloomadele toksiliselt. Tugevamate kontsentratsioonide puhul (50 mg/l lenduvaid fenooli) täheldati hiirte vastupidavuse langust ujumiskatsetes. Lahkamisel leiti kõigil katseloomadel düstroofiale iseloomulikke muutusi maksas ja nende siseorganite kaalukoefitsientide määramisel täheldati maksa suurenemist.

Defenoleerimistsehhi töö puudusteks on: 1) liiga väike läbilaskevõime, mille tõttu osa fenoolset vett jääb puhastamata; 2) aurutamisel saadud fenoolikontsentraadi täiendav töötlemine ekstraheerimismenetlusel.

„Kiviõli” põlevkivitööstuse kogu roveemassi efektiivseks puhastamiseks tuleks:

- 1) suurendada defenoleerimistsehhi läbilaskevõimet;
- 2) organiseerida defenoleeritud reovete järelpuhastus bioloogilisel menetlusel.

KIRJANDUS

1. Велдре И. А., 1962. Материалы к гигиенической оценке сточных вод сланцевой промышленности. Таллин.
2. Уланен Я. С., Лившиц В. М., 1960. Некоторые итоги пуско-наладочных работ на установке дефеноляции подсмольных вод комбината «Кивийли». Бюлл. научно-технической информации, Горючие сланцы, № 1—2, 48—53.

О ДЕФЕНОЛЯЦИИ СТОЧНЫХ ВОД СЛАНЦЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ ВЫПАРИВАНИЯ

И. Велдре,
кандидат биологических наук

И. Маазик

Резюме

В статье дается гигиеническая оценка методу очистки фенольных сточных вод сланцехимического комбината «Кивиולי» путем выпаривания.

В результате проведенной работы выяснено, что в цехе дефеноляции сточные воды могут очищаться со значительным эффектом, причем удаляются в основном нелетучие фенолы. Недостатком этого метода является недостаточная пропускная способность цеха и то обстоятельство, что полученный концентрат дифенолов требует дополнительной обработки экстракционным способом.

Опыты на водных организмах показали, что в результате дефеноляции токсичность сточных вод значительно снижается.

Хронические опыты на белых мышах показали, что небольшие концентрации фенола даже при длительном введении не были токсичными. При введении больших концентраций (начиная с 50 мг/л летучих фенолов) наблюдалось у подопытных животных уменьшение работоспособности (в опытах по плаванию). При их вскрытии обнаружены дистрофические изменения печени. Весовые коэффициенты внутренних органов у подопытных животных были выше, чем у контрольных.

С целью эффективной очистки всей массы сточных вод сланцехимического комбината «Кивиולי» необходимо:

1. Увеличить пропускную способность цеха дефеноляции.
2. Организовать доочистку сточных вод биологическим путем.

*Эстонский институт экспериментальной
и клинической медицины
Академии медицинских наук СССР*

Поступила в редакцию
7. III 1963

DEPHENOLIEREN DER BRENNSCHIEFERABWÄSSER MITTELS AUSDAMPFUNGSMETHODE

I. Veldre, I. Maasik

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die hygienische Bewertung der Reinigungsmethode phenolhaltiger Abwässer des Brennschieferkombinats «Kiviõli» gegeben.

Als Ergebnis dieser Untersuchung wurde festgestellt, dass die Dephenolierungsabteilung einen guten Reinigungseffekt erzielt, insbesondere was die nichtflüchtigen Phenole anbetrifft.

Aus Versuchen mit Wasserorganismen geht hervor, dass das Abwasser vor der Dephenolierung wesentlich giftiger wirkt als nach der Reinigung.

Chronische Experimente an weissen Mäusen ergaben, dass Abwasserverdünnungen mit geringfügigen Phenolkonzentrationen auch bei längerer Verabreichung nicht giftig wirken. Stärkere Lösungen (ab 50 mg/l flüchtiger Phenole) vermindern die Arbeitsfähigkeit der Versuchstiere (in Schwimmtesten).

Beim Sezieren der Versuchstiere wurden dystrophe Erscheinungen in der Leber festgestellt. Die Gewichtskoeffizienten der inneren Organe ergaben, dass die Leber bei den Versuchstieren entschieden schwerer war als bei den Kontrolltieren.

Zur gründlichen Reinigung der Abwässer des Brennschieferkombinats «Kiviõli» ist folgendes erforderlich:

1. Vergrößerung der Durchlassfähigkeit der Dephenolierungsabteilung.
2. Biologische Reinigung der vorher chemisch gereinigten Industrieabwässer.

*Estrnisches Institut für experimentelle und klinische Medizin
der Akademie für Medizin der UdSSR*

Eingegangen
am 7. März 1963