

УДК 628.33

**ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ШКІРЯНИХ ЗАВОДІВ З
ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА**

Л.А. САБЛІЙ, Є.В. КУЗЬМІНСЬКИЙ

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

О.М. БУНЧАК

ТзОВ «Світ шкіри» (м. Болехів, Івано-Франківська обл., Україна)

На підставі лабораторних і виробничих досліджень запропонована та досліджена у лабораторних і виробничих умовах на дослідних установках перспективна технологія фізико-хімічного очищення стічних вод від танідів з використанням в якості реагентів білкових речовин, які містяться у відпрацьованій зольній рідині

Стічні води шкіряних заводів містять значні кількості токсичних речовин, таких як сульфіді, хром, синтани, феноли, таніди, і потребують очищення до концентрацій забруднень, які забезпечать повторне використання води у виробництві або скид у поверхневі водойми без порушення екологічної рівноваги.

Високі концентрації танідів (до 50 г/л), синтанів, фенолів та інших органічних та неорганічних речовин у відпрацьованих дубильних розчинах, зумовлюють необхідність локального їх очищення.

Дослідження науковців [1, 2] показали, що радикальне вирішення проблеми очищення стічних вод шкіряних заводів полягає у розділенні потоків виробничих стічних вод, які надходять в каналізацію від окремих виробничих процесів вироблення шкір, наприклад, зоління, хромового або рослинного дублення.

Оскільки відпрацьовані дубильні розчини є агрегативно-стійкими системами, в яких колоїдні частинки танідів стабілізовані аніонами карбонових кислот або бісульфітом натрію, то використання простого відстоювання чи флотації не дає ефективного результату. Додавання коагулянту призводить до порушення агрегативної стійкості частинок танідів, адсорбції їх на пластівцях коагулянту і подальшого осадження утворених асоціатів. Для цього потрібні великі дози сульфату алюмінію (500 мг/л) або хлориду заліза (600 мг/л), введення лужного реагенту для підтримання оптимального рН; під час відстоювання утворюється значна кількість осадів (до 30%). Використання сульфату алюмінію дає невисокий ефект очищення від танідів - 50...55% за початкової їх концентрації 4...5 г/л. Збільшити ефект очищення можна шляхом застосування хлориду або сульфату заліза, проте недоліком цих коагулянтів є кольорові продукти реакції між танідами та іонами заліза, які призводять до чорного забарвлення стічних вод.

Об'єкти та методи дослідження

Якщо локальне очищення відпрацьованих зольних розчинів і стічних вод, що містять хром, всебічно досліджене і розроблені технології, то питання локального очищення стічних вод, які утворюються в процесі рослинного і синтанового дублення при виробленні твердих шкір, недостатньо досліджене, відсутні ефективні технології.

Дослідження були проведені на лабораторній і дослідно-виробничій установках, які включали змішувач з коректуванням рН, камеру електрофлотації, відстійник з тонкошаровим модулем. В дослідях використовували реальні стічні води, що утворюються при дубленні і золінні шкіри.

Постановка завдання

В даній роботі розглянуті питання розробки і дослідження технології локального очищення стічних вод, що утворюються при рослинному і синтановому дубленні твердих шкір, з метою встановлення оптимальних величин параметрів процесів очищення, розробки і дослідження конструкцій очисних споруд, призначених для реалізації технології у виробництві.

Концентрація танідів у відпрацьованих дубильних розчинах, які скидаються в каналізацію, досягає 40...50 г/л. Крім танідів у цих розчинах присутні синтетичні дубильні речовини (синтани), феноли (катехіни, флавани, пірогалол, пірокатехін тощо), цукристі речовини, рослинні білки та інші речовини, що містять азот, органічні кислоти (галова, оцтова тощо), неорганічні солі, барвники, похідні лігніну, речовини, що забруднюють шкіру, продукти її розкладення та ін. Таніди важко окислюються біохімічним шляхом. Крім того встановлено, що токсичними для мікроорганізмів активного мулу є продукти розкладення танідів: пірокатехін і пірогалол, дія яких проявляється при концентраціях відповідно 3 і 5 мг/л. При скиді очищених стічних вод у водойму рибогосподарського призначення гранично-допустима концентрація танідів прийнята 10 мг/л.

Результати та їх обговорення

На підставі лабораторних і виробничих досліджень запропонована перспективна технологія фізико-хімічного очищення стічних вод від танідів з використанням в якості реагентів білкових речовин. Враховуючи фізико-хімічні властивості, притаманні білкам і танідам, а також утворення при їх взаємодії у водних розчинах пластівців, їх укрупнення та осідання, механізм цієї взаємодії можна пояснити утворенням полімерних містків, тобто флокуляцією. Внаслідок цих процесів відбувається прояснення та знебарвлення стічних вод. Встановлено, що максимального видалення танідів із стічних вод можна досягти в ізоелектричній області білків при рН 4,5...5,0, причому за допомогою 1 г білків можна видалити 160...180 мг танідів.

Перевагою запропонованої технології є те, що білкові речовини не потрібно вводити в стічну воду ззовні, вони містяться у відходах виробництва шкір - відпрацьованій зольній рідині в концентраціях 4,1...6,3 г/л, що забезпечує її економічну доцільність.

Запропонована й досліджена технологія очищення стічних вод від танідів із використанням відпрацьованої зольної рідини, представлена на рисунку, включає на першому етапі очищення окремі локальні споруди для механічного очищення стічних вод, що вміщують таніди, і відпрацьованої зольної рідини - сита. Потім відпрацьована зольна рідина послідовно проходить відстійник і реактор, передбачені відповідно для видалення грубодисперсних домішок і окислення сульфідів, які містяться в зольній рідині, до нетоксичних сполук (вільної сірки чи сульфатів). Для окислення сульфідів можна застосувати такі реагенти-окисники: хлор і його похідні, кисень, пероксид водню тощо. Після такої попередньої обробки зольна рідина змішується з стічною водою, в склад якої входять таніди і яка пройшла попереднє механічне очищення, в об'ємному співвідношенні 1:1...2:1. Оскільки відпрацьована зольна рідина має лужну реакцію середовища (рН 10...12,4), а для стічної води від операції рослинного дублення характерна кисла реакція (рН 3,17...4,65), то для коректування та підтримування рН в оптимальній області 4,5...5,0 потрібно додавати кислоту, наприклад, сірчану.

Утворена суміш послідовно проходить камеру флокуляції, електрофлотатор і тонкошаровий відстійник. Рекомендовані величини параметрів роботи споруд запропонованої технології наведені в таблиці. Використання запропонованої технології дозволяє одержати високу ефективність очищення стічних вод за основними показниками, а саме: за хімічним споживанням кисню (ХСК) – 72...84%; за концентрацією завислих речовин – 85...89%; танідів – 84...92%; сульфідів – 85...90%. Для зневоднення утворених у спорудах флотаційних шламів і осадів можна рекомендувати застосування фільтр-пресів.

Результати очищення стічних вод, що вміщують таніди, за схемою флокуляція- електрофлотація - тонкошарове відстоювання з використанням відпрацьованої зольної рідини

Показник	Концентрація забруднення, мг/л			Загальний ефект очищення, %
	до сумісної очистки*	після електрофлотації	після тонкошарового відстійника	
Завислі речовини	11156-21852	2231-5463	847-2349	92,4-89,3
Таніди	10300-21950	1030-5049	896-4593	91,3-79,1
Сульфідів	40-132	4,5-21,2	3,2-16,9	92,0-87,2
СПАР	36-411	2,2-37	2-35	94,4-91,5
ХСК	95000-110000	30400-40700	23410-32970	75,4-70,0

* – концентрації забруднень у суміші стічних вод, що вміщують таніди, і попередньо очищеної відпрацьованої зольної рідини.

Технологія фізико-хімічного очищення стічних вод шкіряних заводів, які вміщують таніди, представлена на рисунку. На очищення поступають відпрацьовані розчини від операції дублення твердих шкір із великою концентрацією танідів і промивні води після неї. Основним методом є флокуляція за допомогою білкових речовин. Для цього використовується відпрацьована зольна рідина, в яку потрапляє велика кількість білків, що вимивається із шкіри при золінні. Параметри процесу очищення приймаються таким чином, щоб забезпечити ефективну взаємодію між молекулами білків і танідів, яка призводить до адсорбції, утворення полімерних «містків», формування і укрупнення пластівців, тобто власне флокуляції, та ефективного відокремлення їх від стічної води для її прояснення та знебарвлення.

Два потоки стічних вод (рисунок) проходять окреме очищення. Стічні води, що вміщують таніди, очищують від грубодисперсних домішок на ситах із розмірами отворів 3...3,5 мм і збирають в нагромаджувачі, розрахованому на 8 год. перебування стічних вод, звідки подають в змішувач, куди також надходить попередньо оброблена зольна рідина.

Для попередньої обробки відпрацьованої зольної рідини належить передбачати такі очисні споруди. Спочатку ця рідина проходить через сита (з отворами 3...3,5 мм), надходить у відстійник на 4 год. перебування і далі - в реактор, розрахований на 20 хв. контакту з окисником, який використовують для окислення сульфідів. Рекомендується застосувати пероксид водню дозою 3,2...3,6 г/л (рН 10...10,5).

Із реактора зольну рідину подають в змішувач у кількості, яку належить визначати за умови дотримання масового співвідношення білків і танідів у суміші в межах 160...180 мг/г (за початкової концентрації білків у відпрацьованій зольній рідині 4100...6300 мг/л).

Орієнтовне співвідношення об'ємів стічних вод, що містять таніди, та відпрацьованої зольної рідини потрібно підтримувати в межах 1:1...1:2, рН - 4,5...5,0, тривалість перемішування - 2 хв.

Із змішувача стічну воду спрямовують у камеру флокуляції на 15 хв. перебування, в якій відбувається формування пластівців, їх укрупнення, утворення агрегатів - флокул.

Для розділення фаз рекомендується електрофлотатор із такими параметрами роботи: густиною струму на електродах - 60...80 А/м², витратою струму - 20 А/м³, витратою електроенергії - 1 кВт-год/м³. Матеріал електродів: анодів - графіт, катодів - нержавіюча сталь. Відстань між електродами - 20 мм. У камері флокації на 20 хв. перебування передбачається влаштування полицного модуля. Відокремлення нерозчинених домішок закінчується в тонкошаровому відстійнику на 40 хв. перебування стічних вод. Для зневоднення осадів і флотаційного шламу можна застосувати фільтр-преси або вакуум-фільтри.

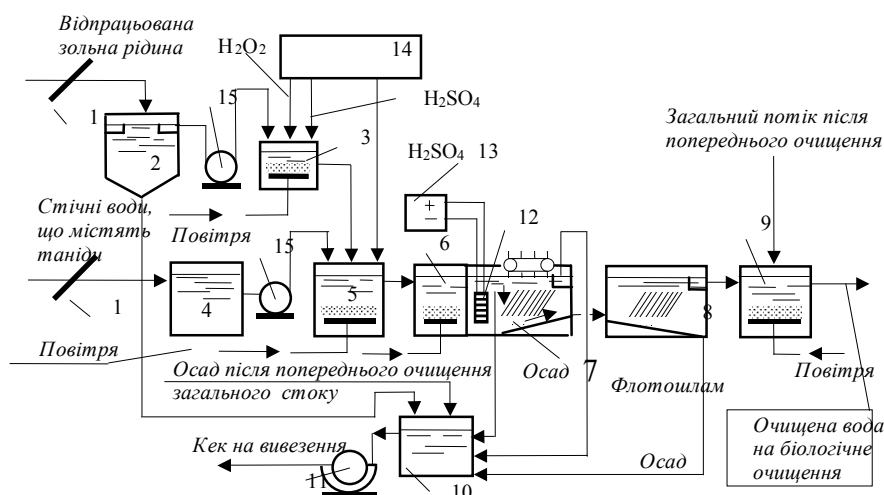


Рис. 1. Технологічна схема очищення стічних вод шкіряних заводів, що містять таніди:

1-сито; 2-відстійник; 3-реактор; 4-нагромаджувач; 5-змішувач; 6-камера флокуляції; 7-електрофлотатор; 8-тонкошаровий відстійник; 9-камера змішування; 10-нагромаджувач осаду; 11-вакуум-фільтр; 12-електродна камера; 13-випрямляч; 14-реагентне господарство; 15-насос.

Невеликі витрати стічних вод (60...150 м³/добу) дозволяють здійснити блокування реактора, камери флокуляції, електрофлотатора і тонкошарового відстійника в установці компактної конструкції.

Висновки

Очищені стічні води після змішування із загальним потоком стічних вод шкіряного заводу вміщуватимуть таніди (7,2...36,4 мг/л) та інші забруднення в концентраціях не більших за гранично-допустимі до скиду в міську каналізацію і не перешкоджатимуть подальшому біологічному очищенню. Завдяки тому, що в очисних спорудах запропонованої технології забезпечуються високі ефекти видалення забруднень, таких, як таніди та інші органічні, а також неорганічні речовини, токсичні для мікроорганізмів активного мулу, то збільшується ефективність подальшого біологічного очищення.

До переваг технології, крім високої ефективності очищення, слід віднести застосування в якості реагентів білкових речовин, які містяться у відходах виробництва шкір, що забезпечує її технічну та економічну доцільність.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ласков Ю.М., Федоровская Т.Г., Жмаков Г.Н. Очистка сточных вод предприятий кожевенной и меховой промышленности.– М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. –168 с.
2. Мацнев А.І., Саблій Л.А. Водовідведення на промислових підприємствах. – Рівне, УДАВГ, 1998. – 219 с.

Надійшла 15.10.2010