

УДК 628.17.08

**Щербаков В. М., к.т.н., доцент** (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

## **ОЧИЩЕННЯ ТА БАГАТОКРАТНЕ ВИКОРИСТАННЯ СТИЧНИХ ВОД ПІСЛЯ ЗОЛІННЯ ШКІР НА ШКІРЯНИХ ЗАВОДАХ**

**Показані необхідність і здійсненність очищення і багатократного використання стічних вод після зоління шкір. Відображені результати досліджень і аналіз отриманих результатів.**

**Ключові слова:** флотаційна і хімічна очистки, багатократне використання, стічні води, зоління шкір, шкіряні заводи.

**Питання охорони природи** і раціонального використання природних ресурсів з кожним роком набирають все більшої актуальності. Особливо це стосується шкіряних заводів, де необхідно обробляти велику кількість стічних вод (до 90...100 м<sup>3</sup> на 1 т продукції) забруднених речовинами, різними за фазово-дисперсним станом та фізико-хімічними властивостями.

Шкіру виробляють шляхом цілого ряду «мокрих» операцій. Аналізом поопераційних стічних вод і технологічних методик встановлено, що однією з найбільш водоемких операцій шкіряного виробництва (до 20% від загального стоку шкірзаводу) з найбільш забрудненими і токсичними стоками, з невикористаними реагентами в найбільших концентраціях, є зоління (табл. 1).

Після зоління в стічні води скидається відпрацьована зольна рідина (ВЗР) і наступні промивні води (ПСВ). Наявність в ВЗР великої концентрації невикористаних вапна та дороговартісного сірчастого натрію (що складає 50...70% від початкової концентрації) не тільки обґрунтовує техніко-економічну раціональність обороту ВЗР, але і обумовлює також токсичність загального стоку шкірзаводу, яка перевищує норми в 50...300 разів. ПСВ забруднені інгредієнтами ВЗР, але їх концентрація незначна. Розподіл і локальне виділення цих стоків здійснити просто. Для їх багатократного використання потрібна очистка від завислих речовин, розчинених та коллоїдних органічних забруднень.

Таблиця 1

## Якісний склад поопераційних стічних вод

№ з/п	Показники	Операції та технологічні етапи									
		Промивка	Відмочування	Зоління	Промивка	Міздріння	Двоїння	Промивка	Обеззолоння помякшення	Пікелювання, дубління	Промивка, додублювання нейтралізація, кращення, жирування, піддублювання
		I етап		II етап		III етап		IV етап			V етап
1	Температура, °С	18-20	18-20	18-21	18-21	18-21	18-20	22-24	33-35	18-20	40-45
2	pH	7,52-8,5	7,5-9,5	12-14	10,5-12	8,0-9,5	8,0-10,0	7,5-9,0	7,5-9,6	3,6-5,4	6,5-8,8
3	Завислі речовини, г/дм <sup>3</sup>	2,6-12,8	2,4-8,6	14-57,7	0,8-3,3	0,6-2,5	0,4-1,7	0,4-1,3	0,8-1,5	2,6-5,4	0,7-2,3
4	Щільний залишок, г/дм <sup>3</sup>	12,6-56	18,4-60	52,6-106	0,2-26	0,1-1,5	0,5-2,4	0,8-2,8	3,6-18,4	52,4-126,8	1,6-7,2
5	Хлориди, г/дм <sup>3</sup>	6,5-13,1	8,5-16,4	2,6-9,4	0,1-0,4	-	-	-	0,1-0,8	7,3-29,9	0,9-4,5
6	Сульфіді, г/дм <sup>3</sup>	-	0,1-0,23	1,4-2,4	0,06-0,32	0-0,05	0-0,05	-	0,05-0,2	-	-
7	Сг <sub>2</sub> О <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	2,3-12,6	0,14-0,8
8	Азот заг., г/дм <sup>3</sup>	0,1-0,4	0,3-0,7	1,8-3,7	0,15-0,2	-	-	-	0,4-0,9	0,3-1,1	0,05-0,3
9	Жири, г/дм <sup>3</sup>	-	0,4-2,7	0,4-7,5	0,1-0,8	-	-	-	0,1-0,6	0,2-4,4	0,2-6,9
10	Витрата, %	5,2-8,3	4,5-4,7	4,7-6,5	10,6-13	0,5-1,5	0,5-1,5	4,7-6,5	4,7-6,5	0,5-1,5	59-68,6

**В даний час дослідження** проведені по багатократному використанню тільки ВЗР і не торкаються ПСВ. Багатократне використання ПСВ доцільне, зважаючи на їх незначну забрудненість інгредієнтами ВЗР і велику витрату.

Відомі способи багатократного використання ВЗР дозволяють їх повернення до 5 разів, з втратою майже всієї нерозчиненої частини вапна (до 90% від її концентрації в ВЗР), а інколи і з втратою всього сірчастого натрію (до 8 г/л). Відомі роботи по підвищенню кратності використання зольної рідини описують способи, які не передбачають усунення перелічених недоліків і носять пошуковий характер.

Для усунення вказаних недоліків дослідження проводили по двох напрямках: механічна і хімічна очистки стічних вод.

**В результаті детальних досліджень** флотаційної очистки ВЗР на спеціально розробленій для цього установці (рис. 1) визначили найкращі умови подачі у флотаційну камеру рідини, що очищується і робочої рідини (співвідношення витрат, розподільна або сумісна їх подача, глибина розташування ввідів). Також вивчені основні закономірності і визначені оптимальні параметри очистки, експлуатаційні характеристики вказаної установки і пристрою для збору флотаційного шламу.

Пріоритет установки і пристрою захищені двома авторськими свідоцтвами СРСР [1, 2].

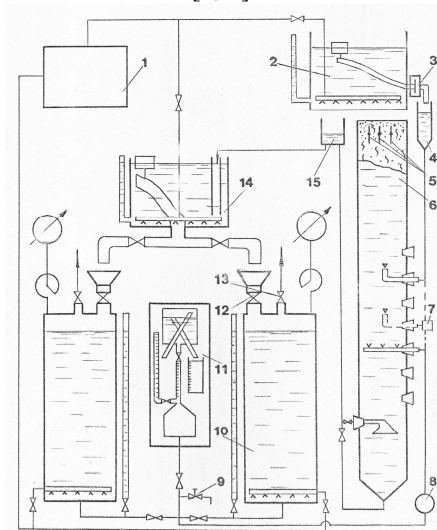


Рис. 1. Схема лабораторної установки для дослідження напірної флотації при малих витратах в проточному режимі: 1 – компресор; 2 – витратна ємність рідини, що очищується; 3 – перестальтичний насос-дозатор; 4 – скляна ємність вимірювання витрати; 5 – пристрій для збору шламу; 6 – флотатор; 7 – змішувач; 8 – редукційний клапан; 9 – кран для відбору проб; 10 – напірний бак; 11 – прилад для визначення концентрації повітря в робочій рідині; 12 – кран для заливки рідини; 13 – клапан травлення повітря; 14 – ємність рециркуляційної робочої рідини; 15 – бак регулювання рівня рідини у флотаторі

Дослідженнями встановлено, що робочу і очищуєму рідини краще подавати разом. Нерозчинені вапно і сульфід натрію при цьому залишаються в очищеній рідині, ефект видалення органічних завислих речовин знаходиться в прямо пропорційній залежності від питомої витрати повітря і навантаження по сухій речовині на 1 м<sup>2</sup> водяного дзеркала. Встановленні цієї залежності виявилось важливим, оскільки вираження ефекту очистки по органічним завислим речовинам в залежності від питомої витрати повітря і навантаження по органічним завислим речовинам (а не від рециркуляційного співвідношення очищуємої і робочої рідин і тиску при насиченні робочої рідини повітрям, як це зазвичай робиться в практиці очищення стічних вод флотацією) дозволило розробити спосіб графічного визначення оптимальних параметрів флотації за допомогою номограм. Номограми побудували спочатку для визначення параметрів очистки при напів-виробничих дослідженнях, а потім, за результатами цих досліджень, і для використання в промислових умовах (рис. 2).

Хімічне очищення ВЗР від розчинених і коллоїдних органічних забруднень, основного інгредієнта лімітуючого кратність використання зольної рідини, дослідили за допомогою неорганічних коагулянтів, зважаючи на їх відносну дешевизну і здібності розчинених і коллоїдних органічних забруднень (білків) утворювати незворотні осадки при додаванні полівалентних катіонів.

Враховуючи, що в умовах виробництва хромових шкір відпрацьовані хромові соки з концентрацією  $Cr_2 O_3 = 2,3...12,6$  (середнє 7,2) г/дм<sup>3</sup> найчастіше скидають в каналізацію, при тому, що в лужній зоні рН вони діють як коагулянт, запропонували їх використовувати в якості розчину коагулянту. Доцільність такої гіпотези обґрунтовували тим, що хромове дублення здійснюють основними солями тривалентного хрому, в яких хром знаходиться в складі комплексного іона. Механізм взаємодії комплексних з'єднань хрому з розчиненими і коллоїдними (білковими) органічними забрудненнями розглядався як молекулярне скріплення, або "зшивання" молекулярних ланок розчинених і коллоїдних органічних забруднень комплексами хрому.

З точки зору водоочистки процес видалення розчинених і коллоїдних органічних забруднень з ВЗР розглядався як сорбційний, що проходить при регулюванні гідролізуючимися катіонами хрому.

Пріоритет даного способу захищений авторським свідоцтвом СРСР [3].

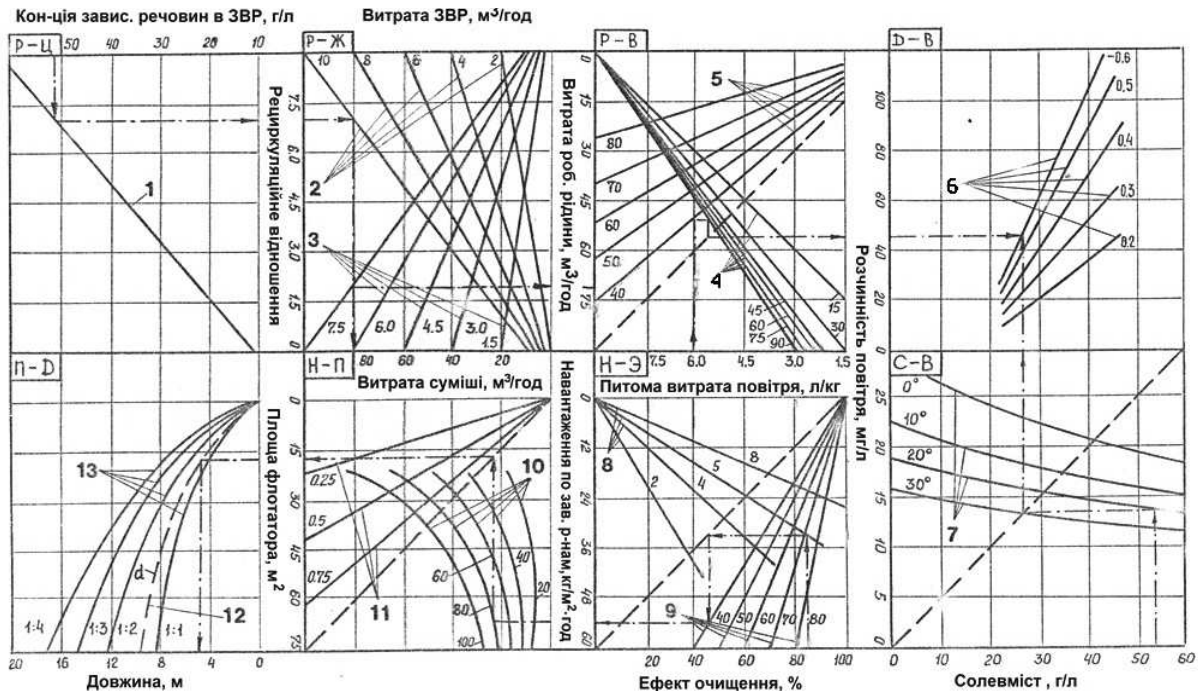


Рис. 2. Номограма і схема визначення параметрів флотації по заданому ефекту очищення ВЗР  
**Квадранти:** Р-Ц – концентрація завислих речовин; Р-Ж – витрати суміші і робочої рідини; Р-В – концентрація повітря в робочій рідині; Д-В – тиск робочої рідини; Н-Д – параметри флотатора; Н-П – навантаження по завислим речовинам; Н-Э – потрібний ефект очищення; С-В – солевміст

**За результатами узагальнення даних** теоретичних і експериментальних досліджень було встановлено, що шляхом флотаційної і хімічної очистки можливо зберігати в очищеній ВЗР нерозчинене вапно і збільшити кратність використання зольної рідини, за рахунок видалення розчинених і колоїдних органічних забруднень неорганічними коагулянтами, використовуючи, вчасності, в якості їх розчину відпрацьований сік хромового дублення. Багатократне використання ПСВ можливо здійснювати після їх відстоювання. При зкиданні продувочних вод і осаду в систему водовідведення, знешкодження сульфідів, що знаходяться в них, слід проводити сульфатом заліза.

Дослідження очистки і багатократного використання стічних вод після зоління шкур проводили на спеціально спроектованій і побудованій дослідно-виробничій установці, яка дозволила здійснити незалежно одна від одної операції зоління шкір (вага шкір 8...10% від виробничої партії) і підготовку стічних вод, що з'являються при цьому, до багатократного використання.

Проведеними дослідженнями визначили, що використовувати ВЗР можливо до п'ятнадцяти, а ПСВ до п'яти разів. При подальших циклах використання ВЗР погіршується якість шкіри: збільшується втрати шкірою розчинених і колоїдних органічних речовин (гольової речовини), стає більше норми подовження при прориві і, по оцінці експертів, зростає тряпичність і віддушістість шкіри. Після п'ятикратного використання ПСВ промиті шкіри, при органолептичній оцінці, залишалися слизькими.

**За результатами дослідно-виробничих випробувань** був розроблений графічний спосіб визначення оптимальних параметрів очистки і побудовані відповідні номограми (рис. 2), які дозволяють швидко вирішувати ряд технологічних і проектно-конструкторських завдань: при флотаційній очистці – корегувати параметри очищення з метою досягнення максимального ефекту; визначати розміри споруд і параметри очистки із заданим ефектом при проектуванні нових очисних споруд; визначати параметри і ефекти очистки при розробці проектів переобладнання відстійників у флотатори; при хімічній очистці – визначати параметри очистки із заданим ефектом; ефект очистки по заданим параметрам і знаходити оптимальний режим очистки. Також розроблена комплексна технологічна схема очистки і багатократного використання стічних вод після зоління, яка включає споруди флотаційної, хімічної очистки ВЗР і відстоювання ПСВ; складені матеріальні баланси по воді і осаду (рис. 3).

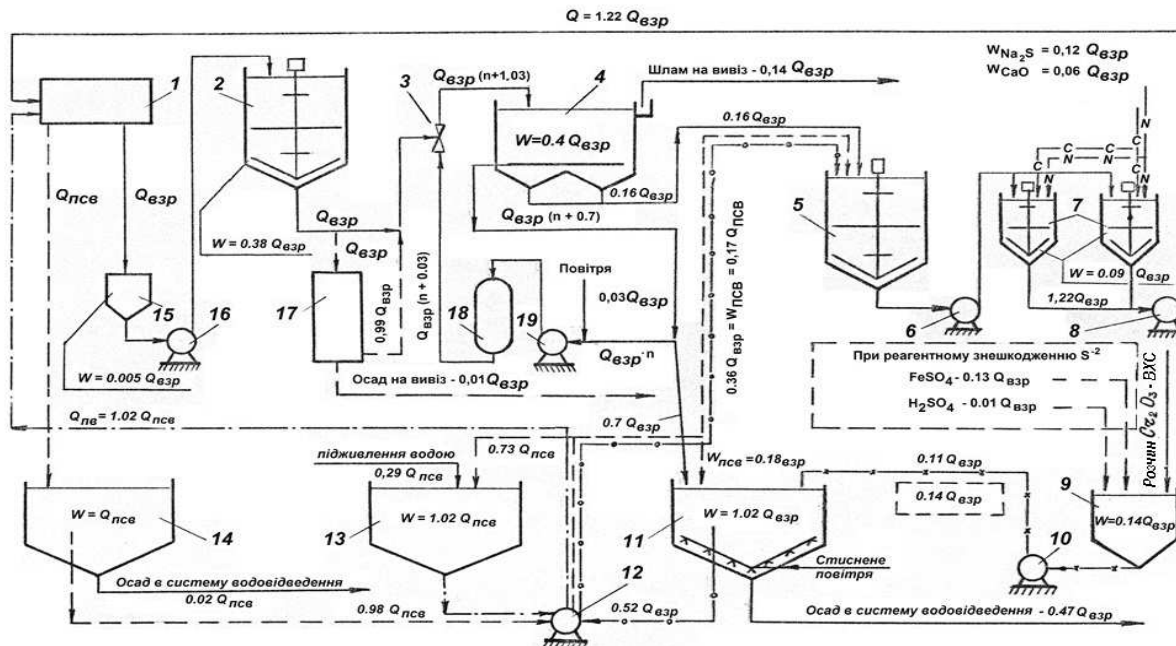


Рис. 3. Технологічна схема багатократного використання стічних вод після зоління шкур, з хімічним очищенням відпрацьованої зольної рідини після кожного циклу зоління: 1 – апарат зоління; 2 – накопичувально-регулююча ємність; 3 – ежектор; 4 – флотатор; 5 – ємності доокріплення ВЗР; 6, 8, 10, 14 – насоси, відповідно, перекачування доокріпленої розчину, ВХС, промивних вод, ВЗР; 7 – ємність реагентів хімічного очищення ВЗР; 9 – відстійник хімічного очищення ВЗР; 11 – ємність ПСВ; 12 – відстійник ПСВ; 13 – ємність для прийому ВЗР; 15 – пісковоловлювач Руссель–Дорошенко; 16 – напорний бак; 17 – флотацийний насос

**Висновки.** Вирішене завдання скорочення водоспоживання і забрудненості стоку шкірзаводів за рахунок багатократного використання стічних вод після зоління шкір (відпрацьованої зольної рідини і стічних вод наступної промивки): реалізація запропонованої технології зменшує скид води в систему водовідведення на 84,6%; втрати сірчасотого натрію на 16,1%, вапна – 28,7% і без додаткової обробки отримуються готові до вивозу шлами.

За результатами досліджень розроблена принципова технологічна схема багатократного використання стічних вод після зоління для шкіряних заводів різної потужності, з різним регламентом зоління і апаратурної оснащеності, вміщуючи флотаційне освітлення, хімічне очищення відпрацьованої зольної рідини і відстоювання промивних стічних вод. Запропонована технологія очищення забезпечує високий ефект видалення завислих речовин (флотацією – до 95%; відстоюванням ВЗР і ПСВ – до 97%), жирів (флотацією – до 86%, відстоюванням ВЗР після хімічної очистки – до 58%), розчинених і колоїдних органічних забруднень (флотацією – до 7%, хімічним очищенням ВЗР – до 64%).

Теоретичними і експериментальними дослідженнями доведена доцільність використання відпрацьованих соків хромового дублення в якості розчину коагулянту – для очищення відпрацьованої зольної рідини з метою її багатократного використання, що також забезпечує ліквідування високотоксичних сульфідів і хрому без застосування додаткових реагентів.

Розроблений графічний спосіб і номограми для визначення, при проектуванні і експлуатації очисних споруд, оптимальних параметрів флотаційної і хімічної очисток стічних вод із складним органомінеральним складом завісі і концентрації розчину коагулянту, що змінюється.

Лабораторними і дослідно-промисловими дослідженнями очищення і багатократного використання стічних вод та аналізом отриманих при цьому шкір доведено, що відпрацьовану зольну рідину слід використовувати до п'ятнадцяти разів, а стічні води наступної промивки до п'яти.

На підставі проведених досліджень видані рекомендації, за якими розроблені технічний проект і робочі креслення споруд багатократного використання стічних вод після зоління шкір на Першому заводі Львівського виробничого об'єднання «Світанок» і на Першому заводі і Четвертому потоці Івано-Франківського виробничого шкіряного об'єднання.



1. А. с. 856999 (СССР). Устройство для флотационной очистки сточных вод / Мацнев А. И., Щербаков В. Н. – Оpubл. в Б. И., 1981, № 31. 2. А. с. 549428 (СССР). Устройство для сбора флотационного шлама / Щербаков В. Н., Мацнев А. И., Рогов В. М., Потапенко П. П. – Оpubл. в Б. И., 1977, № 9. 3. А. с. 694032 (СССР). Способ очистки сточных вод кожевенных производств / Рогов В. М., Щербаков В. Н. – Оpubл. в Б. И., 1981, № 48.

Рецензент: д.т.н., профессор Филипчук В. Л. (НУВГП, м. Рівне)

---

**Shcherbakov V. N., Candidate of Engineering, Associate Professor**  
(National University of Water Management and Nature Resources Use,  
Rivne)

### **WASTEWATER TREATMENT AND REUSE AFTER LEATHER LIMING AT TANNERY**

**The necessity and realization of wastewater treatment and reuse after leather liming. The research results and its analysis are described in the paper.**

**Keywords:** flotation and chemical treatment, wastewater reuse, waste waters, leather liming, tannery.

---

**Щербаков В. Н., к.т.н., доцент** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

### **ОЧИСТКА И МНОГОКРАТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ПОСЛЕ ЗОЛЕНИЯ ШКУР НА КОЖЕВЕННЫХ ЗАВОДАХ**

**Показана необходимость и осуществимость очистки и многократного использования сточных вод после золения шкур. Отображены результаты исследований и анализ полученных результатов.**

**Ключевые слова:** флотационная и химическая очистки, многократное использование, сточные воды, золения шкур, кожевенные заводы.

---