

УДК 628.33

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ШКІРЯНИХ ЗАВОДІВ

Саблій Л. А.

Національний університет водного господарства та природокористування

Наведено результати експериментальних досліджень попереднього фізико-хімічного та наступного біологічного очищення стічних вод виробництва шкір. Одержано високі ефекти за ХСК – 94-95% при початковому 5000 мг/дм^3 , за концентраціями завислих речовин – 93-95% та азоту амонійного – 96-98%. Використання запропонованої біотехнології дозволяє досягнути високих показників окисної потужності біореакторів за ХСК.

Ключові слова: біотехнологія, стічні води, технологія виробництва шкіри, утилізація відходів

Стічні води шкіряних заводів є висококонцентрованими і містять забруднюючі речовини різної степені дисперсності, що зумовлюється використанням у процесі шкіряного виробництва великої кількості різноманітних хімічних речовин: сірчаної кислоти, вапна, кальцинованої соди, сульфату натрію, сірчистого натрію, гіпосульфіту, хромпіку, танідів, синтанів, сульфату амонію, синтетичних поверхнево-активних речовин, обробних препаратів, гасу, метилових ефірів, патоки тощо. Синтетичні поверхнево-активні речовини застосовують в багатьох якістьях – як розчинники, змочувальні, мийні засоби, емульгатори, диспергатори, прискорювачі технологічних процесів та ін.

Під час різних мокрих операцій, пов'язаних із вичинкою та обробкою шкур, усі ці речовини потрапляють в стічні води, які скидають в каналізацію. Крім того, в стічні води переходять компоненти самих шкур, а саме: колагенові білки, жири й жироподібні речовини, деякі мінеральні речовини, що містять натрій, калій, кальцій, та інші елементи. Питома кількість стічних вод у розрахунку на 1000 дм^2 виробленої продукції становить $2-9,5 \text{ м}^3$ (менші значення характерні для вироблення жорстких шкір, середні – юхти, великі – хромових шкір).

Використання традиційних технологій для очищення висококонцентрованих стічних вод, зокрема, шкіряних заводів, має низку недоліків: вплив на ефективність очищення нерівномірності надходження стічних вод за витратами і концентраціями забруднень, залежність від температури (низька і швидка зміна температури уповільнюють процес), рН, токсичних для активного мулу речовин (СПАР, йонів важких металів, барвників тощо), невідповідність якості очищеної води встановленим нормам

(особливо за сполуками азоту, фосфору), спухання мулу внаслідок розвитку нитчастих бактерій і, як результат, погане відокремлення його від очищеної води, велика кількість надлишкового мулу, який потребує значних витрат на обробку та утилізацію.

Постановка завдання

Враховуючи складний характер забруднень, присутніх в стічних водах шкіряних заводів, наявність різноманітних неорганічних, колоїдних та розчинених високомолекулярних органічних речовин та специфіку водовідведення на підприємствах шкіряної промисловості, для очищення стічних вод необхідно обґрунтувати і розробити технологію попередньої фізико-хімічної обробки від токсичних та важкоокиснюваних біологічним шляхом забруднюючих речовин і наступного біологічного очищення в анаеробно-аеробних умовах з використанням біореакторів з іммобілізованими на волокнистих носіях мікроорганізмами. Дослідженням цих процесів присвячено дану роботу.

Об'єкт та методи дослідження

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні та біологічні процеси очищення стічних вод. В роботі використано атомно-абсорбційну спектрофотометрію, хроматографію, фотоколориметрію, рН-, окси- та йонометрію (концентрації амонійного азоту, нітритів і нітратів у стічній воді), оптичну мікроскопію з фото-відео виходом, гравіметричний та титрометричний аналізи (стічних вод, осадів, біообростань), гідробіологічний аналіз (біообростань, активного мулу).

Результати досліджень та їх обговорення

За результатами аналізу концентрацій забруднюючих речовин в стічних водах шкіряного заводу встановлено, що концентрації становлять, мг/дм³: завислих речовин - 2000-10000; ХСК - 1500-6000; БСК₅ - 700-1500; азоту амонійного – 20-25; іонів хрому – 5-12; сульфідів – 50-300; жирів – 200-300; СПАР – 75-250. Показники: рН – 8,5-11,5; відношення ХСК/БСК₅ – 2,1-4.

Для видалення із стічних вод грубодисперсних домішок, в основному, шерсті, необхідно здійснювати попереднє механічне очищення на сітчастих або флотаційних шерстеуловлювачах. Нерівномірність витрат стічних вод і концентрацій забруднень в них зумовлює застосування усереднення потоку стічних вод.

Залежно від місцевих умов і прийнятої технологічної схеми очищення стічних вод можливі два варіанти їх відведення: єдиним потоком або шляхом відокремлення із загального потоку кислих дубильних стічних вод, які вміщують хром у великих

концентраціях (від операції дублення і подальшої промивки), та лужних зольних стічних вод (від операції зоління і подальших промивок). Решту складають стічні води від операцій відмочування, знезолювання, нейтралізації, знежирювання, жирування, фарбування та промивок, які завершують більшість операцій. Цим стічним водам притаманна слаболужна реакція.

В першому випадку для загального стоку розроблено технологію попереднього фізико-хімічного очищення двоступеневою реагентною напірною флотацією [2].

Із аналізу кількості та складу забруднень, які містяться в стічних водах шкіряних заводів, очевидно, що основними забрудненнями, які лімітують скид стічних вод на споруди біологічного очищення, є сірчистий натрій, хром (III), СПАР, масла і жири. Тому, в технологію очищення стічних вод шкіряних заводів було включено хімічну обробку, яка забезпечує перетворення сульфідів і хрому на нерозчинні сполуки, в поєднанні з ефективним виділенням із стічних вод нерозчинної фази, причому при виборі методу розділення фаз було враховано необхідність забезпечення високого ефекту очищення від спливаючих речовин (масел, жирів) і СПАР. Виходячи з цього, рекомендовано технологію попереднього фізико-хімічного очищення, яка полягає в обробці стічних вод сірчаноокислим залізом (дозою від 0,5 до 1г/дм³) і вапном із двоступінчастим флотаційним проясненням їх.

Очікуваний ефект очищення стічних вод за описаною технологією виражається в таких значеннях залишкових концентрацій забруднень, мг/дм³: нерозчинних домішок – 100-500; хрому – 0,5-1,0; сульфідів – 0,5-1,0; жирів і масел – 1,0-5,0; СПАР – 10-20; показника БСК – 500-300. Попередньо очищена стічна вода може бути відведена на споруди біологічного очищення окремо або разом із стічними водами міста.

Використання технологій локального очищення кислих дубильних стічних вод, які вміщують хром у великих концентраціях (при хромовому дубленні) або таніди (при рослинному дубленні), лужних зольних стічних вод та загального (решта потоків) стоку може бути економічно вигідним при одержанні із стічних вод цінних реагентів-дубителів [2]. В іншому випадку використання фізико-хімічних методів для попереднього очищення висококонцентрованих локальних потоків від окремих операцій шкіряного виробництва потребує великих витрат реагентів, електроенергії, коштів на процес очищення стічних вод і на обробку значних об'ємів утворених осадів, флотаційних шламів та ін.

Так, при хімічному осадженні хрому із відпрацьованих дубильних розчинів [1], фізико-хімічному очищенні дубильних розчинів і відпрацьованих зольних рідин [2] утворюються значні об'єми осадів (до 75% при осадженні гідроксиду хрому) і флотаційних шламів, утилізація яких потребує великих матеріальних і грошових ресурсів та площ для їх захоронення.

Застосування для видалення хрому мембранних методів (рідкі мембрани, мембранний електроліз), іонного обміну, сорбційних процесів супроводжується необхідністю попереднього очищення стічних вод від завислих, колоїдних домішок, здатних перешкоджати процесам, а також значними витратами коштів на експлуатацію установок та обладнання.

Використання замість фізико-хімічного очищення біологічного (наприклад, на очисних спорудах шкіряного заводу «Світ шкіри» в м. Болехів, Івано-Франківська обл.) за традиційними технологіями (в двоступеневих аеротенках) не дозволяє одержати необхідний за вимогами ступінь очищення (наприклад, за сполуками азоту), при роботі споруд спостерігаються піноутворення, спухання мулу внаслідок перевантаження аеротенків, зміна рН при надходженні різних стоків (кислих дубильних чи лужних зольних) та інші впливи.

Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) використовують в технологічних процесах при проведенні промивок обладнання, сировини і продукції, яка виробляється. Концентрація СПАР в загальному стоку шкіряного виробництва може досягати – 250 мг/дм³, у відмочно-зольних процесах – 440 мг/дм³, в операціях зоління – до 1890 мг/дм³.

За результатами проведених досліджень розроблено технологію попереднього очищення стічних вод шкіряних заводів (див. рис. 1).

Загальні стічні води містять СПАР в середньому в концентрації 75 мг/дм³. На очищення потрібно подавати загальний потік стічних вод, який насамперед проходить через шнековий волокновловлювач (замість волокновловлювача можна установити сита або решітки), а потім – аеровані пісковловлювачі, розраховані на 3 хв. перебування води. Із пісковловлювачів стічні води за допомогою насосів перекачують у флотаційний шерстежировловлювач об'ємом на 35 хв. перебування. Концентрація шерсті зменшується від 40 до 4 мг/дм³, жирів – від 200 до 60 мг/дм³. Далі стічні води надходять на тривале усереднення з барботуванням води повітрям – 16-24 год. (з одночасним окисненням сульфідів) і наступну біокоагуляцію-флотацію (40-45 хв.) при

тиску в напірному баку 0,3–0,5 МПа, концентрації активного мулу – до 1 г/дм^3 , завдяки якій відбувається ефективне очищення стічних вод за показниками концентрацій, мг/дм^3 : завислих речовин від 1950 до 390, хрому від 8 до 2, жирів від 60 до 0, СПАР від 105 до 15. Показники якості очищеної води дозволяють відводити її на біологічне очищення, а утворений флотаційний шлам – на зброджування в метантенки.

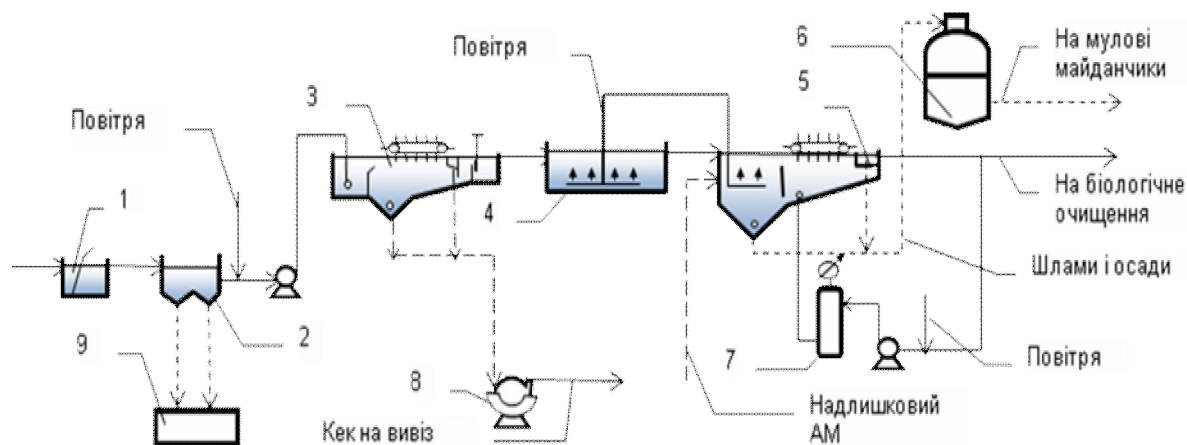


Рис. 1. Технологія попереднього очищення висококонцентрованих стічних вод шкіряного заводу за схемою: безнапірна флотація – біокоагуляція-флотація:

1 – решітки; 2 – пісковловлювач; 3 – флотаційний шерстежировловлювач; 4 – усереднювач; 5 – флотаційний біокоагулятор; 6 – метантенк; 7 - напірний бак; 8 – цех механічного зневоднення осадів і флотаційних шламів; 9 – піскові майданчики; АМ – активний мул

На підставі проведених досліджень процесів біологічного очищення стічних вод шкіряних заводів в експериментальних та виробничих умовах в біореакторах, які працювали в різних кисневих умовах: анаеробних (перші два ступеня), аноксидних (наступні два ступеня) та аеробних (на останньому ступені) і були устатковані носіями ВІЯ для іммобілізації мікроорганізмів, розроблено багатоступеневу технологію анаеробно-аеробного очищення стічних вод [4].

Встановлено такі раціональні режими роботи анаеробно-аеробних біореакторів з іммобілізованими мікроорганізмами при концентраціях органічних речовин у вихідній стічній воді за ХСК $4000\text{--}4500 \text{ мг/дм}^3$: окисна потужність, $\text{г ХСК}/(\text{м}^3 \cdot \text{добу})$, анаеробних I і II ступенів, відповідно, – $7200\text{--}8000$ і $4000\text{--}4500$, аноксидних I і II ступенів, відповідно, – $1300\text{--}2000$ і $500\text{--}650$, аеробного – $400\text{--}500$; питома швидкість окиснення, $\text{мг ХСК}/(\text{г} \cdot \text{год})$, анаеробних I і II ступенів, відповідно, – $40\text{--}45$ і $20\text{--}24$, аноксидних I і II

ступенів, відповідно, – 18-23 і 13-15, аеробного – 10-13; концентрація біомаси, г/дм³, в анаеробних I і II ступенів, відповідно, – 15-20 і 10-15, в аноксидних I і II ступенів, відповідно, – 4-6 і 3-4, в аеробному – 2-3, зольність біомаси, %, в анаеробних I і II ступенів – 30, аноксидних I і II ступенів, відповідно, – 30-40 і 40-50, в аеробному 50-60. Якість очищених стічних вод за ХСК, мг/дм³, становить після анаеробного I і II ступенів, відповідно, – 2100-2400 і 640-750, аноксидних I і II ступенів, відповідно, – 230-360 і 130-180, аеробного – 50-80.

На шкіряному заводі «Світ шкіри» (м. Болехів Івано-Франківської області), що виробляє хромові шкіри, здійснено реконструкцію очисних споруд продуктивністю 100 м³/добу, в склад яких входять: усереднювач-відстійник, станція висадки хрому (III), первинні відстійники (два ступеня), усереднювачі, двоступеневі аеротенки: I ступінь – витиснювач з регенератором, II ступінь – змішувачі; вторинний відстійник. Впровадження технології анаеробно-аеробного очищення стічних вод полягало в наступному. В діючому регенераторі створено анаеробний ступінь, в якому для перемішування встановлено пропелерну мішалку і для іммобілізації мікроорганізмів – носії типу ВІЯ. В аеротенку-витиснювачі I ступеня та аеротенках-змішувачах II ступеня влаштовано носії типу ВІЯ. Таким чином, було впроваджено прямоточну анаеробно-аеробну систему очищення води за допомогою іммобілізованих мікроорганізмів.

Висновки

В результаті впровадження розробленої технології досягнуто високої ефективності: за ХСК – 94-95% при початковому 5000 мг/дм³; за концентрацією азоту амонійного – 96-98%; завислих речовин – 93-95%; за рахунок використання анаеробно-аеробного процесу очищення, збільшення концентрації біомаси в спорудах – до 25 г/дм³ при використанні іммобілізованих мікроорганізмів, що дозволило підвищити окисну потужність біологічних очисних споруд, як в анаеробній стадії, так і в аеробній, створення умов для роботи біоконвеєра і зменшення об'ємів утворених осадів.

ЛІТЕРАТУРА

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

3. Саблій Л. А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. наук / Л. А. Саблій – Київ, 2011. – 40 с.
4. Саблій Л. А. Нова ефективна та маловідходна технологія біологічного очищення стічних вод шкіряних заводів / Л. А. Саблій, О. М. Бунчак, П. І. Гвоздяк // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2010. – № 6 (56). – С. 77–80.

Саблій Л. А.**Очистка сточных вод кожевенных заводов**

Приведены результаты экспериментальных исследований предварительной физико-химической и последующей биологической очистки сточных вод производства кож. Получены высокие эффекты по ХПК – 94-95% при начальном 5000 мг/дм^3 , по концентрациям взвешенных веществ – 93-95% и азота аммонийного – 96-98%. Использование предложенной биотехнологии позволит достичь высоких показателей окислительной мощности биореакторов по ХПК.

Ключевые слова: биотехнология, сточные воды, технология производства кожи, утилизация отходов

Sabliy L. A.**Leather wastewater treatment**

It is presented results of experimental researches of preliminary physic-chemical and followed after biological treatment of leather wastewater. It is provided high effects in terms of COD - 94-95% at initial 5000 мг/дм^3 , concentrations of suspended solids – 93-95% and ammonium nitrogen – 96-98%. In the using proposed technology it can achieved high oxidation capacity of bioreactors in COD.

Key words: biotechnology, manufacturing water, technology production of the leather, recycling of wastes