

УДК 628.33

Л.А. САБЛІЙ

Національний університет водного господарства та природокористування

О.М. БУНЧАК

ТОВ «Світ шкіри»

В.П. ПЛАВАН

Київський національний університет технологій та дизайну

ПОПЕРЕДНЄ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ШКІРЯНИХ ЗАВОДІВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

На підставі проведених досліджень запропонована технологія попереднього флотаційного очищення стічних вод шкіряних заводів з окремою обробкою зольних стічних вод для видалення сульфідів. Використання технології дозволить ефективно видаляти із стічних вод завислі речовини, шерсть, жири, СПАР, а також розчинені речовини – сполуки хрому, сульфідів, до концентрацій, допустимих на подальше біологічне очищення даних стічних вод за технологією анаеробно-аеробного очищення.

Ключові слова: *стічні води шкіряних заводів, безнапірна флотація, електрокоагуляція-флотація.*

Останнім часом внаслідок зростання вимог до охорони навколишнього середовища, зокрема до концентрацій забруднень в очищених водах при скиді у водойми, значно підвищився інтерес до таких інтенсивних фізико-хімічних методів очищення, як електрокоагуляція, флотація, фільтрування та ін., до енергетичновигідних і маловідходних методів біологічного очищення стічних вод промислових підприємств.

Аналіз фізико-хімічного складу стічних вод підприємств легкої промисловості (зокрема, шкіряних заводів) показав, що найбільш придатним для попереднього очищення стічних вод є флотаційний метод, що зумовлено присутністю в них легких твердих (шерсть) і емульгованих (жир) домішок, а також поверхнево-активних речовин – піноутворювачів та збирачів.

Флотаційні технології забезпечують високу ефективність очищення стічних вод від нерозчинених домішок (в твердому та емульгованому стані) і завислих речовин (90–98%) протягом досить короткого часу їх перебування у флотаційних установках (в середньому 20–30 хв.), зниження показників ХСК і БСК, видалення небажаних газів. Крім того, флотаційне очищення стічних вод супроводжується такими явищами, як аерація, зниження концентрацій ПАР і бактерій, що сприяє подальшим процесам очищення, поліпшує загальний санітарний стан та інколи є вирішальним при виборі методу попереднього фізико-хімічного очищення стічних вод.

Передумовою до можливого більш широкого використання флотації для очищення стічних вод також є ріст кількості та асортименту синтетичних ПАР, які виробляються промисловістю, імпортуються і все ширше застосовуються в промисловості та побуті. Раніше, як правило, для флотаційної обробки стічних вод використовували такі досить дорогі реагенти, як смоляний чи тваринний клей, каніфоль, формалін, ксантат, аерофлот. Нині, з одного боку, є дешевші і флотаційно активніші реагенти, а з другого, - кількість цих реагентів як у промислових, так і у побутових стічних водах невинно зростає, через що для багатьох категорій стічних вод замість додаткового введення реагентів потрібне очищення від них, для чого можна застосувати, зокрема, флотацію.

Обробка стічних вод методом флотації відрізняється рядом переваг, які зумовлюють перспективність цього методу і можливість його використання для очищення як промислових, так і побутових стічних вод.

Суттєвою перевагою флотації перед відстоюванням є одержання флотаційного шламу, який має більш низьку вологість, аніж осад. Вологість осаду коливається в межах 95–99,8%, а вологість флотаційного шламу – 90–95%. Через це під час флотації утворюється в 2–10 разів менший об'єм флотаційного шламу, ніж осаду при відстоюванні стічних вод.

Очищення висококонцентрованих стічних вод шкіряного виробництва запропоновано здійснювати за технологією, яка включає механічне очищення, флотацію, усереднення і біологічне очищення в анаеробній зоні та мембранному біореакторі (МБР) [1]. На біологічне очищення надходять стічні води з ХСК і БСК відповідно 1748 і 350 мг/дм³, зниження цих показників досягає до 199 і 21 мг/дм³ (вхід в МБР). Після МБР стічну воду подають на ступінь зворотного осмосу. Очищена вода містить забруднення в залишкових концентраціях і повертається в рецикл.

Проте, враховуючи ступінь забруднення стічних вод шкіряного заводу завислими і розчиненими органічними та неорганічними речовинами, глибоке очищення до показників якості води, які допускаються при повторному її використанні на виробництві, вимагає значних витрат і дорогих методів очищення (мембранних біореакторів, зворотного осмосу та ін.).

Флотацію можна використовувати або як попереднє очищення від грубодисперсних забруднень або для розділення очищеної води та активного мулу, що в цих випадках дає найкращий ефект очищення [2]. Основне очищення стічних вод від органічних речовин здійснюється за допомогою методів біологічного очищення.

Мета роботи

Метою даної роботи була розробка і дослідження технології попереднього фізико-хімічного очищення стічних вод шкіряних заводів від забруднюючих речовин, які перешкоджають роботі каналізаційних очисних споруд, насосів, експлуатації трубопроводів та здійснюють токсичний вплив на мікроорганізми наступного біологічного очищення.

Об'єкти та методи дослідження

Для дослідження використовували стічні води шкіряного заводу. Флотаційне очищення здійснювали на лабораторній та виробничій установках безнапірної флотації та електрокоагуляції-флотації. Фільтрування очищених стічних вод проводили на моделі фільтра з пінополістирольним завантаженням.

Результати дослідження та їх обговорення

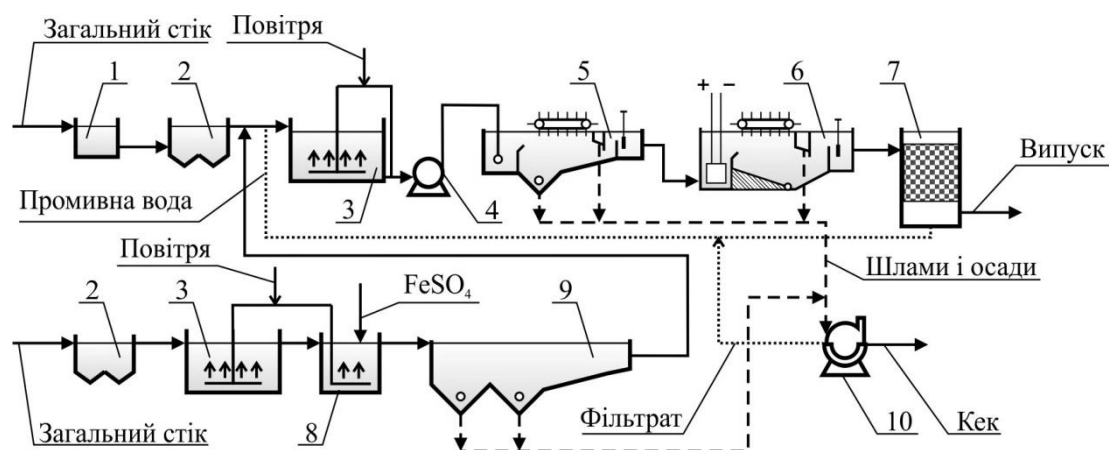
На шкіряних заводах в операції зоління шкіри застосовують сульфід натрію, концентрація якого в зольних стічних водах може становити 1000–16000 мг/дм³.

Сульфід, а особливо сірководень, який за певних умов: температури, тиску, ступеня мінералізації, рН стічної води, здатний виділятися з неї, є сильно токсичними сполуками. За звичайних умов сірководень (H₂S) – це безбарвний газ із характерним неприємним запахом, який дозволяє досить легко й швидко його розпізнати. Вдихання навіть невеликих кількостей сірководню погіршує стан людини та тварин і призводить до їх отруєння. Отже, сульфід й сірководень, які потрапляють у водойму разом із стічними водами, є дуже небезпечними для гідробіонтів: концентрація сульфідів у стічних водах

10 мг/дм³, а інколи й нижча викликає загибель у водоймі риби. Через це вимоги до концентрації сульфідів у стічних водах досить жорсткі: при відведенні стічної води у міську каналізацію гранично-допустиму концентрацію сульфідів прийнято 1 мг/дм³, при відведенні у водойму – 0.

Проведені в експериментальних і виробничих умовах дослідження флотаційного очищення стічних вод шкіряних заводів дозволили запропонувати технологію очищення [3], представлену на рисунку, яка здійснюється наступним чином.

У зв'язку з великою концентрацією сульфідів в стічних водах шкіряних заводів передбачається попереднє окреме очищення стічних вод від операції зоління (рисунок) [4].



Технологічна схема очищення стічних вод шкіряного заводу при високому вмісті сульфідів:

1 – сита або решітки; 2 – пісковловлювачі; 3 – усереднювач; 4 – насос; 5 – безнапірні флотаційні установки; 6 – електрокоагулятори-флотатори; 7 – пінополістирольні фільтри; 8 – камера реакції; 9 – відстійники; 10 – цех механічного зневоднення осадів і флотаційних шламів

Для очищення решти стічних вод в технології передбачено попереднє грубе механічне очищення на ситах або решітках і наступне усереднення. Оптимальна тривалість усереднення повинна становити не менше 8 год., адже усереднення є основою стабільного очищення стічних вод шкіряних заводів, особливо якщо застосовується електрокоагуляція-флотація.

Очищений зольник подається перед усереднювачем у загальний потік. Усереднені стічні води надходять у безнапірні флотаційні установки для очищення від шерсті, жиру, частини завислих речовин і СПАР, потім використовують коагуляцію та напірну флотацію або електрокоагуляцію-флотацію. Доочищення здійснюють у фільтрах із пінополістирольним завантаженням (табл. 1).

Зольні стічні води послідовно проходять пісковловлювачі (розраховані на 2 хв. перебування рідини) та усереднювачі. Наступна стадія – фізико-хімічне очищення при обробці залізним купоросом (до 500 мг/дм³ за йоном заліза) і сірчаною кислотою для підтримання рН 6–7 з подальшим відстоюванням протягом 3–4 год. Таке очищення забезпечує залишкову концентрацію сульфідів не більше 10 мг/дм³.

Утворені осади та шлами спрямовують у цех механічного зневоднення. Проте, з метою зменшення скиду сульфідів більш раціонально йти шляхом очищення і багаторазового використання зольного розчину та промивних зольних вод.

Щоб застосувати зольний розчин 4–6 разів, досить попередньо прояснити його за допомогою відстоювання чи флотації та доукріпити. Для збільшення кількості оборотів зольних розчинів потрібно застосувати коагуляцію їх солями металів, які не утворюють із сульфідами нерозчинних сполук [2].

Одержано високий ступінь очищення стічних вод за рядом показників в результаті експериментальних досліджень режимів роботи очисних споруд розробленої технології (табл. 2).

Таблиця 1. Технологічні і конструктивні параметри і режими процесів фізико-хімічного очищення стічних вод шкіряного заводу при високому вмісті сульфідів

Параметр	Величина
Електрокоагуляція-флоатація	
Густина струму, А/м ²	100–200
Витрата струму, А·год/м ³	200
Витрата електроенергії, кВт·год/м ³	1
Витрата металу електродів, г/м ³	180
Фільтрування на фільтрах з пінополістирольним завантаженням	
Висота фільтруючого завантаження, см	70–80
Висота підтримуючого завантаження, см	50–60
Діаметр гранул фільтруючого завантаження, мм	1–2
Діаметр гранул підтримуючого завантаження, мм	2–4
Швидкість фільтрування, м/год	6–8
Втрати напору на початку циклу, м	0,1–0,2
Втрати напору наприкінці циклу, м	1–1,5
Тривалість промивки, хв.	5
Інтенсивність промивки, дм ³ /(с·м ²)	10–12
Ступінь розширення завантаження	1,3
Тривалість фільтроциклу, год	6–8

Утворені в результаті очищення шлами за своїми фізичними та гідравлічними властивостями відрізняються від звичайних осадів здебільшого насиченістю газоповітряними бульбашками і великою кількістю жирів, СПАР та інших речовин, що містяться в них.

При використанні для зневоднення вакуум-фільтра вологість кека найменша – для суміші осаду і шламу – 70,5%, найбільша – для шламу після електрокоагуляції-флоатації – 82,9% (табл. 3).

Рекомендується здійснювати зневоднення суміші осадів і шламів за таких параметрів роботи вакуум-фільтрів: вакуум – 0,065 МПа; тривалість фільтроциклу – 180 с, фільтрації – 75 с, сушки під вакуумом – 52 с, наповнення корита вакуум-фільтра – 55%.

Промивання фільтра потрібно здійснювати безперервно водою з температурою 40°C, регенерацію проводити один раз на добу 3%-им розчином інгібованої хлороводневої кислоти (50 дм³ на 1 м² поверхні фільтра).

Таблиця 2. Результати очищення стічних вод без зольника за схемою безнапірна флоатація – електрокоагуляція-флоатація – фільтрація

Показник	Концентрація забруднень, мг/дм ³				Ефект очистки на фільтрах, %	Загальний ефект очистки, %
	до очистки	після безнапірної флоатації	після електро- коагуляції- флоатації	після фільтрації		
Завислі речовини	4481	2381	220	40	95,0	99,1
Жири	160	40	8	1	95,0	99,4
Шерсть	50	4,5	–	0	100,0	100,0
Хром	106	89,9	23	1,0	78,3	99,1
Сульфідиди	72	80	5	1,2	93,0	98,5
СПАР	26,2	18,2	7,6	7,5	71,0	71,0
БСК ₅	–	–	262	220	–	–
ХСК	4900	4000	1000	810	79,6	83,0

Таблиця 3. Порівняльні дані щодо зневоднення осадів і шламів шкіряного заводу методом вакуум-фільтрації

Вид осаду чи шламу	Початкова вологість, %	Питомий опір, 10 ⁻¹⁰ см/г	Вологість кека, %	Продуктивність вакуум-фільтра	
				теоретична	за даними дослідів
Осад зольних стічних вод	98,1	15,6	78,5	12,3	11,0
Шлам безнапірної установки	94,0	20,8	77,7	20,4	15,6
Шлам від електрокоагуляції- флоатації	95,5	40,1	82,9	13,3	12,5
Суміш осаду і шламу	96,8	15,6	70,5	13,2	14,8

Зневоднення флоатаційного шламу також можна здійснювати на фільтрпресах марки ФПАКМ (табл. 4). Рекомендується перед зневодненням додавати реагенти (сірчанокисле залізо) у кількості 3–5% маси сухої речовини шламу.

Тривалість допоміжних операцій – 2 хв. Фільтрувальний матеріал – лавсан (артикул 56007).

Таблиця 4. Режим зневоднення шламу з початковою вологістю 95% на фільтрпресах

Параметр	При вологості кека, %	
	50	70
Тиск віджимання, МПа	1,0	1,0
Тиск фільтрування і просушування, МПа	0,6	0,6
Тривалість фільтрування, хв.	22	14
Продуктивність, кг/(м ² ·год)	9	15

Висновки

На підставі проведених досліджень запропонована технологія попереднього флотаційного очищення стічних вод шкіряних заводів з окремою обробкою зольних стічних вод для видалення сульфідів. Використання технології дозволить ефективно видаляти із стічних вод завислі речовини, шерсть, жири, СПАР, а також розчинені речовини – сполуки хрому, сульфідів, до концентрацій, допустимих на подальше біологічне очищення даних стічних вод за технологією анаеробно-аеробного очищення.

Список використаної літератури

1. Scholz W. Wastewater treatment at Simona in China / W. Scholz, N. Taylor, K. Hill // *Leather Int.* – 2009. – 211. – № 4791. – Р. 14, 16, 18.
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.

Стаття надійшла до редакції 10.10.2012

Предварительная очистка сточных вод кожевенных заводов физико-химическими методами

Саблій Л.А.

Национальный университет водного хозяйства и природопользования

Бунчак А.М.

ООО «Мир кожи»

Плаван В.П.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

На основании проведенных исследований предложена технология предварительной флотационной очистки сточных вод кожевенных заводов с отдельной обработкой зольных сточных вод для удаления сульфидов. Использование технологии позволит удалять из сточных вод взвешенные вещества, шерсть, жиры, СПАВ, а также растворенные вещества – соединения хрому, сульфиды, до концентраций, допустимых на дальнейшую биологическую очистку данных сточных вод по технологии анаэробно-аэробной очистки.

Ключевые слова: сточные воды кожевенных заводов, безнапорная флотация, электрокоагуляция-флотация.

Lether wastewater preliminary physic-camical treatment

L. Sabliy

National University of Water Management and Nature Resources Use

O.Bunchak

LTD «Svit Shkiry»

V. Plavan

Kyiv National University of Technologies and Design

On the basis of making researches it is proposed of the technology of preliminary flotation treatment of leather wastewater with local treatment of liming wastewater for sulfides removal. The using of technology is provided to remove effectively suspended solids, surfactants, greases and also dissolved matter – compounds of chrome and sulfides to concentrations that limited for following biological treatment of this wastewater on the anaerobic-aerobic treatment.

Keywords: leather wastewater, unpressure flotation, electrocoagulation-flotation.