

УДК 628.33

Л. А. САБЛІЙ

Рівненський національний університет водного господарства та природокористування

**ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ШКІРЯНИХ ЗАВОДІВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ ТА
БІОЛОГІЧНИМИ МЕТОДАМИ**

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, $\text{г}/(\text{м}^3 \cdot \text{добу})$, із зниженням по мірі очищення стічної води в системі анаеробно-аеробних біореакторів: для анаеробних I і II, відповідно, – 6200 і 3400; для аноксидних I і II, відповідно, – 800 і 400; аеробного – 100; при концентраціях іммобілізованої на носіях біомаси, $\text{г}/\text{дм}^3$, в анаеробних умовах – 20–30, аноксидних – до 15 і аеробних – до 6.

Ключові слова: стічні води шкіряних заводів, біологічне очищення, анаеробні, аеробні умови.

У процесі шкіряного виробництва застосовують велику кількість різноманітних хімічних речовин: сірчану кислоту, вапно, кальциновану соду, сульфат натрію, сірчистий натрій, гіпосульфід, хромпик, таніди, синтани, сульфат амонію, синтетичні поверхнево-активні речовини, обробні препарати, гас, метилові ефіри, патоку тощо. Синтетичні поверхнево-активні речовини використовують в багатьох якостях – 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 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, йонітвважкихметалів, барвниківтощо), невідповідністьякостіочищеної 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.

Об'єкти 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 титриметричний аналізи (стічних вод, осадів, біообростань на волокнистих носіях ВІА), гідробіологічний аналіз (біообростань, активного мулу).

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 запропоновано використання попередньої фізико-хімічної обробки від токсичних та важкоокислюваних 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.

Результати та їх обговорення

Сучасні дані про концентрації забруднень відрізняються від наведених в літературі, що пов'язано із змінами в технології виробництва шкіри (табл. 1).

Таблиця 1. Характеристика стічних вод шкіряних заводів

Показники забруднення	За даними МІСІ [1]	За даними [2]	«Світ шкіри», Івано-Франківська обл. (2011 р.)
Завислі речовини, мг/дм ³	2730	2000 – 12000	2000 – 10000
Сухий залишок, мг/дм ³	6000	4000 – 11500	–
ХСК, мг/дм ³	2500	2500 – 3200	1500 – 6000
БСК _{повн} , мг/дм ³	1350	–	–
БСК ₅ , мг/дм ³	960	700 – 1500	700 – 1500
Перманганатна окиснюваність, мг/дм ³	790	–	–
Азот загальний, мг/дм ³	230	–	–
Азот амонійний, мг/дм ³	120	–	20 – 25
Хром, мг/дм ³	126	50 – 200	5 – 12
Сульфіди, мг/дм ³	140	50 – 300	50 – 300
Жири, мг/дм ³	330	200 – 800	200 – 300
СПАР, мг/дм ³	75	0 – 75	75 – 250
Феноли, мг/дм ³	20	0 – 40	–
Хлориди, мг/дм ³	3200	–	–
Сульфати, мг/дм ³	930	–	–
Шерсть, мг/дм ³	–	40 – 50	–
pH	9,3	8,5 – 11,5	8,5 – 11,5
Витрата стічних вод у м ³ на 1000 дм ² виробленої продукції	–	2 – 9,5	–
Відношення ХСК/БСК ₅	2,6	3,6 – 2,1	2,1 – 4

Стічні води шкіряних заводів містять забруднення у високих концентраціях, мг/дм³: завислих речовин – до 12000, органічних речовин за ХСК – до 6000, БСК₅ – до 1500, йонів хрому (III) – до 200, сульфідів – до 300, жирів – до 800, СПАР – до 250, шерсті – до 50, рН загального стоку досягає 11,5 (табл. 1).

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, знезолування, 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 за розробленою технологією фізико-хімічного очищення стічна вода з указаними концентраціями забруднень 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.

Використання 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.

Присутність СПАР у стічних водах спричинює деякі шкідливі явища, пов'язані, насамперед з токсичністю СПАР, особливо катіоноактивних, щодо риби та інших гідробіонтів. Ці речовини шкідливо впливають на гідробіонтів як безпосередньо так і опосередковано, погіршуючи кисневий режим водойми і руйнуючи планктон – основну кормову базу живих організмів. Це явище спостерігають і в спорудах біологічного очищення стічних вод. СПАР гальмують процес збродження осадів, які містять ПАР, що супроводжується зменшенням виділення газу в метантенках і зниженням калорійності газу; погіршують відстоювання; порушують режим роботи споруд для очищення стічних вод методами випарювання, іонного обміну, реагентними та електрохімічними методами; спричинюють утворення піни в аераційних спорудах, каналах і водоймах.

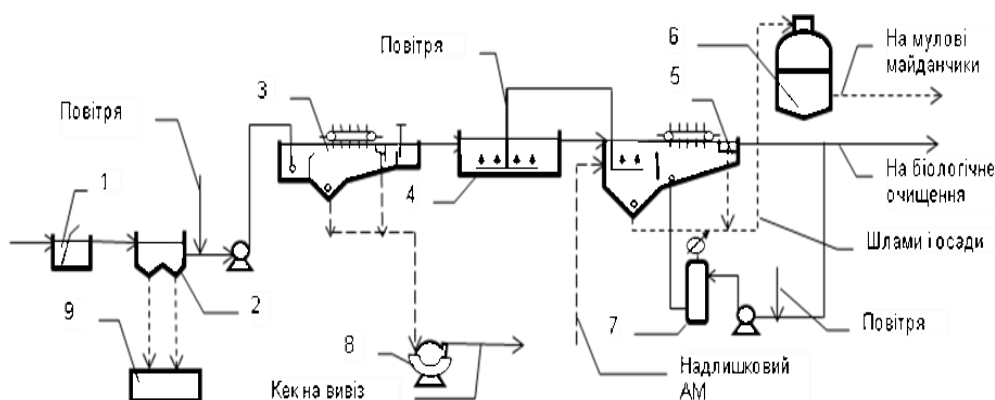
Потрапляючи у водойми, СПАР утворюють піну, у воді з'являються присмак і запах. Піна, в якій концентрується велика кількість мікроорганізмів, у тому числі й хвороботворних, розноситься вітром і створює небезпечні санітарні умови в регіоні розташування очисних споруд.

Використання для боротьби зі спінюванням таких методів як додавання хімічних антиспінювачів, механічне руйнування піни шляхом зрошування водяного дзеркала споруд водою не призводить до видалення із води СПАР, які в розчиненому вигляді потрапляють у водойми.

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

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 – аерованіпісковловлювачі, 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 (табл. 2).



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

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/дм³, завдяки якій відбувається ефективне очищення стічних вод від завислих речовин, хрому, жирів, СПАР.

Показники якості очищеної води дозволяють відводити її на біологічне очищення, а утворений флотаційний шлам – на зброджування в метантенки.

Таблиця 2. Зниження концентрації забруднень за етапами флотаційного очищення стічних вод за схемою: безнапірна флотація – біокоагуляція-флотація

Показник	Концентрація забруднень, мг/дм ³			Загальний ефект очищення
	на вході	після флотаційного шерстежировловлювача	після флотаційного біокоагулятора	
Завислі речовини	3000,0	1950,0	390,0	87,0
Жири	200,0	60,0	0	100
Шерсть	40,0	4,0	0,0	100,0
Сульфід	100,0	70,0	3,5	96,5
СПАР	150	105,0	15	90
БСК ₅	1500	1200	500	66,7
Хром	10	8	2	80,0
рН*	8,5	8,5	6,7–7,2	–

* – безрозмірний показник

Попередньо очищену стічну воду, яка містить високі концентрації органічних речовин, потрібно спрямовувати на біологічне очищення.

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].

Встановлені такі раціональні режими роботи анаеробно-аеробних біореакторів з іммобілізованими мікроорганізмами при концентраціях органічних речовин у вихідній стічній воді за ХСК 4000–4500 мг/дм³: окисна потужність, г ХСК/(м³·добу), анаеробних I і II ступенів, відповідно, – 7200–8000 і 4000–4500, аноксидних I і II ступенів, відповідно, – 1300–2000 і 500–650, аеробного – 400–500; питома швидкість окиснення, мг ХСК/(г·год), анаеробних I і II ступенів, відповідно, – 40–45 і 20–24, 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 очищення стічних вод шкіряного заводу за впровадженою технологією 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 в біореакторах для роботи біоконвеєра і зменшення об'ємів утворених осадів.

Слід відмітити, що до реконструкції очисних споруд для активного мулу було характерне явище спухання внаслідок розвитку нитчастих бактерій і, як наслідок, погане муловідокремлення у вторинному відстійнику.

Після реконструкції на аноксидних та аеробному ступенях очищення спухання мулу не спостерігається: нитчасті бактерії добре закріплюються на волокнах ВІЙ і не потрапляють у вторинні відстійники.

Це дозволяє значно збільшити концентрацію іммобілізованої біомаси і забезпечує більш високу якість очищеної води порівняно із старою технологією.

Список використаної літератури

1. Ласков Ю. М. Очистка сточных вод предприятийкожевенной и меховойпромышленности / Ю. М. Ласков, Т. Г. Федоровская, Г. Н. Жмаков. – М.: Легкая и пищеваяпром-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.

Стаття надійшла до редакції 02.10. 2012

Очистка сточных вод кожевенных заводов физико-химическими и биологическими методами

Саблій Л.А.

Ровенский национальный университет водного хозяйства и природопользования

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 технологии позволяет достичь высоких показателей окислительной мощности биореакторов по ХПК, $\text{г}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$, с понижением по мере очистки сточной воды в системе анаэробно-аэробных биореакторов: для анаэробных I и II, соответственно, – 6200 и 3400; для аноксидных I и II, соответственно, – 800 и 400; аэробного – 100; при концентрациях иммобилизованной на носителях биомассы, $\text{г}/\text{дм}^3$, в анаэробных условиях – 20–30, аноксидных – до 15 и аэробных – до 6.

Ключевые слова: сточные воды кожевенных заводов, биологическая очистка, анаэробные, аэробные условия.

Leather wastewater treatment with using physic-chemical and biological methods

Sabliy L.

Rivne national university of water management and nature

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, $\text{g}/(\text{m}^3 \cdot \text{day})$, with decrease at degree of wastewater treatment in the system of anaerobic-aerobic bioreactors: in anaerobic I and II, respectively, – 6200 and 3400; in anoxic I and II, respectively, – 800 and 400; aerobic – 100; at concentrations of immobilized biomass on carriers, $\text{г}/\text{дм}^3$, in anaerobic conditions – 20–30, anoxic – to 15 and aerobic – to 6.

Keywords: leather wastewater, biological treatment, anaerobic, aerobic condition.