

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 м³ 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 ³	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 ³	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 ³	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 ³	-	0,1-0,23	1,4-2,4	0,06-0,32	0-0,05	0-0,05	-	0,05-0,2	-	-
7	Сг ₂ О ₃ , г/дм ³	-	-	-	-	-	-	-	-	2,3-12,6	0,14-0,8
8	Азот заг., г/дм ³	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 ³	-	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].

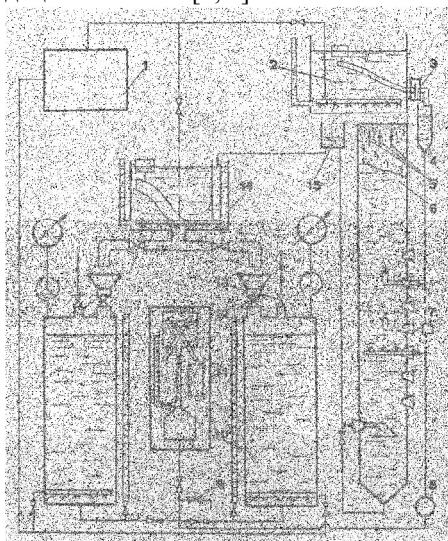


Рис. 1. Схема лабораторної установки для дослідження напірної флотації при малих витратах в проточному режимі: 1 – компресор; 2 – витратна ємність рідини, що очищується; 3 – перестальтичний насос-дозатор; 4 – скляна ємність вимірювання витрати; 5 – пристрій для збору шламу; 6 – флотатор; 7 – змішувач; 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 очищувану 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 м² 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 очищуваної 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 осади 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/дм³ 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].

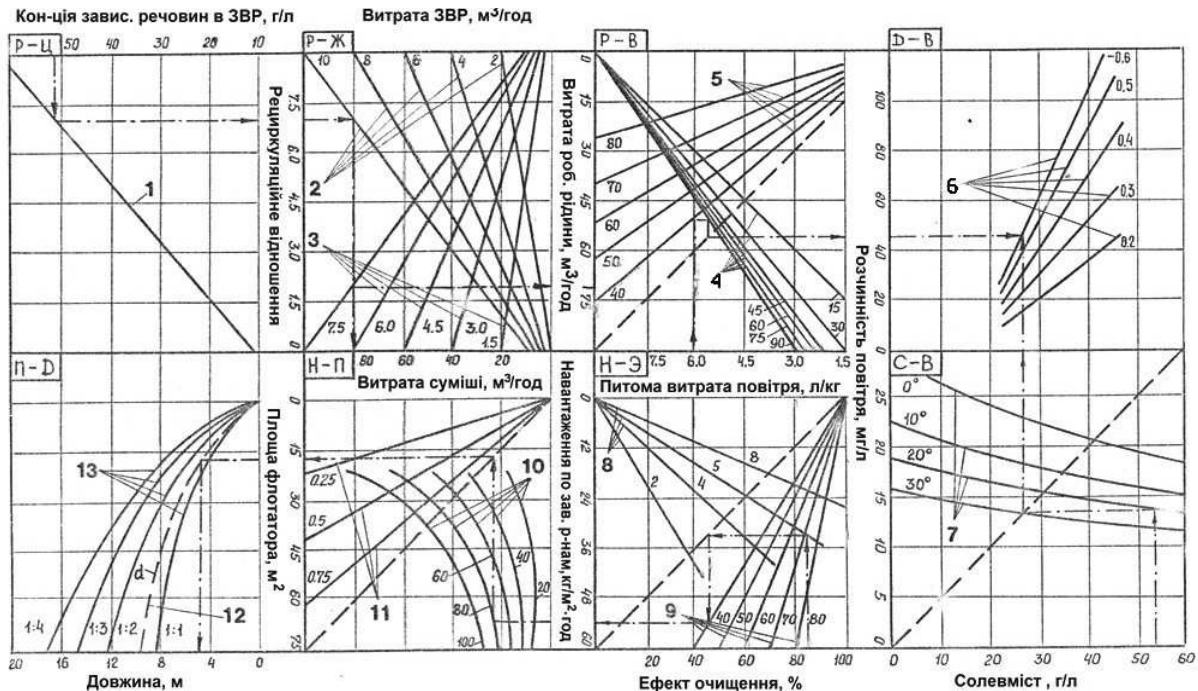


Рис. 2. Номограма і схема визначення параметрів флотації по заданому ефекту очищення ВЗР
Квадранти: Р-Ц – концентрація завислих речовин; Р-Ж – витрати суміші і робочої рідини; Р-В – концентрація повітря в робочій рідині; Д-В – тиск робочої рідини; Н-Д – параметри флотатора; Н-П – навантаження по завислим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

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 зависі 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.
